







Die Farbstoffe

mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung

in der

Färberei und Druckerei

von

M. P. Schützenberger,

Dr. phil., Professor der Chemie an der Gewerbe-Schule zu Mühlhausen und Vorsteher des chemischen Laboratoriums am Collège de France.

Autorisirte deutsche Uebertragung.

Bearbeitet

von

Dr. Hermann Schröder.



Zweiter Band.

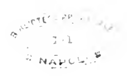
Mit 26 Holzschnitten und 38 Mustertafeln.

Berlin,

Verlag von Robert Oppenheim.

1870.





Fünftes Buch.

Künstliche organische Farbstoffe.

(Fortsetzung.)

Erstes Kapitel.

Phenylsäure und aus ihr entstehende Farbstoffe.

Die Phenylsäure (Phenol, Phenylalkohol, Carbolsäure, Kreosot) gehört zu derselben Gruppe, zu der das Anilin gehört; sie enthält nämlich gleich diesem als Radikal das Phenyl, und zwar tritt dieses an Stelle eines Atomes Wasserstoff in dem Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, so daß die Verbindung, deren Zusammensetzung C_6H_6O ist, durch die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ ausgedrückt werden kann. Sie steht folglich zum Anilin und Benzol in derselben Beziehung, wie das Wasser zum Ammoniak und zum Wasserstoff oder wie der Holzgeist zum Methylamin und dem Methylwasserstoff:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$
Wasser	Ammoniak	1 Mol. Wasserstoff
$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$
Methylalkohol	Methylamin	Sumpfgas oder Methylwasserstoff
$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$
Phenylalkohol	Anilin	Benzol

Aus diesem Verwandtschaftsverhältniß geht hervor, daß man mit der größten Leichtigkeit durch glatte Reaktionen die eine Verbindung in die andere überführen kann.

Behandelt man Anilin mit salpetriger Säure, so erhält man unter Entweichen von Stickstoffgas und Bildung von Wasser Phenylalkohol:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} NO \\ H \end{matrix}\right\} O = N_2 + H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Erhitzt man hingegen mit Ammoniakgas gesättigten Phenylalkohol in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 300°, so verwandelt sich das phenylsaure Ammonium unter Austritt von Wasser in Anilin [1]):

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Nach Church [2]) wird das gechlorte Benzol oder das Phenylchlorür C_6H_5Cl, welches man durch Einwirkung einer Mischung von saurem chromsauren Kalium und Chlorwasserstoffsäure auf Benzol erhält, durch alkoholische Kalilauge zersetzt und liefert Phenylalkohol:

$$C_6H_5Cl + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + KCl$$

Daraus ist auch erklärlich, daß der Phenylalkohol gleich dem Anilin Farbstoffe geben kann; diese haben zwar, mit Ausnahme der Trinitrophenylsäure (Pikrinsäure), bisher noch keine bedeutende technische Verwendung gefunden, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß die Phenylsäure noch eine wichtige Rolle in der Darstellung von Farben spielen wird.

Die reine Phenylsäure ist farblos, fest und krystallisirt in langen durchscheinenden Nadeln, die wahrscheinlich dem rhombischen Krystallsystem angehören; wegen der großen Leichtigkeit, mit welcher diese Krystallnadeln an der Luft zerfließen, ist es noch nicht gelungen, ihre Krystallform mit Genauigkeit zu bestimmen. Die Säure besitzt einen starken eigenthümlichen Geruch (nach Bibergeil), ähnlich dem aus dem Buchenholztheer abgeschiedenen Kreosot; ihr Geschmack ist brennend und ätzend, sie greift die Haut des Zahnfleisches stark an und bringt auf der Epidermis braune und weiße Flecken hervor. Sie besitzt

[1]) Hofmann und Laurent, Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. XVII, pag. 1366. — Journal für prakt. Chemie, Bd. XXXII, pag. 286.

[2]) Journal of the chemical Society [2], Bd. I, pag. 76.



sehr bedeutende fäulnißwidrige Eigenschaften, und wahrscheinlich bildet sie den wirksamen Bestandtheil des Steinkohlentheers, welchen man vor einigen Jahren bei dem Verbande von eiternden Wunden anwendete, später aber durch Phenylalkohol ersetzte; dieser wird jetzt sogar als innerliches Heilmittel gegeben; in größeren Dosen wirkt dieser jedoch sowol auf den thierischen wie auf den pflanzlichen Organismus als starkes Gift, weil durch die Lösungen desselben das Eiweiß koagulirt wird. [1])

Die Krystalle schmelzen zwischen 34° und 35°; die geschmolzene Masse kann weit unter den Schmelzpunkt abgekühlt werden, namentlich wenn der Phenylalkohol nicht vollständig wasserfrei ist, da eine ganz geringe Menge Wasser das Festwerden desselben selbst bei 0° verhindert; durch stärkeres Abkühlen und Hinzufügen einiger Krystalle kann man eine theilweise Krystallisation bewirken. [2]) Das spezifische Gewicht der Krystalle ist bei 0° = 1,080, bei + 18° = 1,065 und im geschmolzenen Zustande = 1,0597.

In reinem Wasser ist der Phenylalkohol etwas löslich (100 Theile Wasser von 20° lösen 3,26 Theile auf), und ebenso löst der Phenylalkohol Wasser auf. In salzhaltigem Wasser ist seine Löslichkeit eine weit geringere, so daß man ihn beispielsweise durch Zusetzen von Chlorcalcium aus seinen wässrigen Lösungen abscheiden kann. In Alkohol, Aether, Essigsäure und in den Steinkohlentheerölen ist er ungemein leicht löslich; er löst Schwefel, Jod, Indigo, Harze und viele kohlenstoffreiche organische Verbindungen auf.

Obwol der Phenylalkohol die Fähigkeit hat, sich mit Basen zu vereinigen, so röthet er doch das Lackmuspigment nicht; man kann demnach annehmen, daß er die Mitte zwischen den Säuren und den Alkoholen hält. Die kohlensauren Verbindungen zerlegt er nicht. Das phenylsaure Kalium und das phenylsaure Natrium

$$\left\{ \begin{matrix} \text{Kalium- resp. Natriumphenylat} \\ \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O \end{matrix} \right\}$$

erhält man entweder durch direkte Vereinigung von Phenylalkohol mit Kalium- oder Natriumhydroxyd oder durch Einwirkung von metallischem Kalium oder Natrium auf den Phenylalkohol; im letzteren Falle entwickelt sich selbstverständlich Wasserstoffgas:

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + K_2 = 2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O\right) + H_2$$

[1]) Wurtz, Traité de chimie médicale, Bd. II, pag. 526.

[2]) Williamson, Annales de chimie et de physique (3), Bd. XLI, pag. 491.

Die Krystalle zerfließen an der Luft und lösen sich auch in Alkohol und Aether leicht auf.

Das phenylsaure Barium und Calcium sind ebenfalls in Wasser löslich und krystallisirbar.

Der Phenylalkohol findet sich in den durch trockne Destillation der Steinkohle, der bituminösen Schiefer und gewisser Harze gewonnenen Theeren; einzelne Sorten, wie der aus Cannelkohle, enthalten bis zu 14 Prozent; der aus Staffordshirekohle enthält 9 Prozent, und der aus Newcastlekohle 5 Prozent. Da der Siedepunkt des Phenylalkohols bei 188° liegt, so muß er bei der Destillation der Theere nothwendigerweise in dem zwischen 150° und 200° übergehenden Theile enthalten sein. Zu seiner Abscheidung aus dem Destillat benutzt man seine Eigenschaft, mit den Alkalien und mit Kalk Verbindungen einzugehen.

Zu diesem Zwecke rührt man die zwischen 150° und 200° überdestillirte Flüssigkeit mit konzentrirter Natronlauge zusammen und läßt die Flüssigkeit sich klären; der untere Theil besteht aus einer Lösung von phenylsaurem Natrium; dieses kann sogar auskrystallisiren, wenn die Menge der Phenylsäure im Verhältniß zur Natronlauge ziemlich beträchtlich und die Lauge ziemlich konzentrirt ist. Die wässrige Schicht zieht man durch einen Hahn ab und setzt Wasser hinzu; hierdurch werden die in dem Krystallbrei eingeschlossenen flüssigen Kohlenwasserstoffe herausgespült und können durch wiederholtes Dekantiren getrennt werden. Die alkalische Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wodurch der Phenylalkohol als ölartige Schicht ausgeschieden wird; man hebt diese ab und unterwirft sie der fraktionirten Destillation, indem man die zwischen 185° und 190° übergehenden Theile gesondert auffängt. Die ersten Theile sind wasserhaltig und werden deshalb bei den folgenden Operationen wieder mit verarbeitet; durch hinreichendes Abkühlen (bis auf — 10°) gesteht der größte Theil der Carbolsäure zu einer Krystallmasse; den flüssigen Theil läßt man abtropfen und bewahrt den krystallisirten, vor Luftzutritt geschützt, auf.

Müller[1]) hält folgendes Verfahren zur Darstellung der Phenylsäure für das rationellste: Die durch Behandlung von Steinkohlentheer mit kaustischer Soda oder Kalkmilch oder einer Mischung beider erhaltene wässrige Lösung enthält neben Phenylalkohol einige andere leicht oxydirbare und sich braun färbende Körper und außerdem, besonders wenn die Lösung konzentrirt ist, eine nicht unbedeutende Menge

[1]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLXXIX, pag. 461.

von Naphtalin. Um diese Verunreinigungen auszuscheiden, verdünnt man so lange mit Wasser, bis ein weiterer Zusatz keine Ausscheidung von Naphtalin mehr veranlaßt, und setzt dann die Flüssigkeit, welche sich bald braun färbt, unter häufigem Umrühren in flachen Gefäßen mehrere Tage lang der Luft aus. Die braune Lösung wird dann filtrirt und in einer gegebenen Menge derselben der gelöste Phenylalkohol, Cressylalkohol u. s. w. bestimmt und daraus die für die ganze Menge zur Ausfällung nöthige Säure berechnet. Setzt man nun etwa $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{4}$ der berechneten Säuremenge hinzu, so fällt zunächst die durch die Einwirkung der Luft veränderte, nun harzige Substanz nieder, gemengt mit mehr oder weniger Cressylalkohol, Xylylalkohol u. s. w.

Ein zweiter Zusatz von Säure fällt je nach der Quantität und Zusammensetzung hauptsächlich Cressylalkohol; bei der dritten Fällung erhält man fast reinen Phenylalkohol, welcher schon bei der ersten Destillation krystallisirt. Um das etwa noch vorhandene Wasser zu entfernen, erhitzt man bis beinahe zum Sieden und läßt einen Strom von trockner Luft darüberstreichen.

Um das Präparat zur Krystallisation zu bringen, kühlt man entweder stark ab oder setzt eine kleine Quantität festen, krystallisirten Phenylalkohol hinzu.

Kopp hat folgendes, anscheinend sehr vortheilhaftes Verfahren zur Darstellung von Phenylalkohol vorgeschlagen:

Die sauren (schwefelsäurehaltigen) Flüssigkeiten, die von der Reinigung der Steinkohlentheeröle herrühren, (s. Verarbeitung des Steinkohlentheers bei dem Anilin) und die alkalischen (Natron haltigen) Flüssigkeiten werden in einem solchen Verhältniß gemischt, daß sich saures schwefelsaures Natrium bilden kann, welches die Alkaloide in Lösung hält, während sich die Carbolsäure in Gestalt eines braunen Oeles abscheidet, welches man heiß dekantirt und rektifizirt. Nach dem Erkalten der Mutterlauge scheidet sich eine bedeutende Menge von Krystallen von saurem schwefelsauren Natrium ab, während die schwefelsauren Salze der Alkaloide in Lösung bleiben.

Man hat also bei der Darstellung der Carbolsäure weiter keine Kosten als die, welche zur Reinigung der Steinkohlentheeröle nothwendig sind. Aus dem eben Angeführten geht also hervor, daß die Darstellung des Phenylalkohols weder langwierig noch kostspielig ist, und in Folge dessen kommt derselbe auch zu sehr mäßigem Preise in den Handel. (Das Kilogramm krystallisirte Säure zu 1 bis $1\frac{1}{2}$ Thlr.)

Derivate der Phenylsäure.

Es giebt eine sehr große Anzahl von Derivaten der Phenylsäure, deren genauere Betrachtung uns zu weit führen würde; wir nennen daher nur die wichtigsten und beschäftigen uns eingehender mit denen, welche wegen ihrer allgemeinen Eigenschaften dem vorliegenden Gegenstande näher stehen.

A. Chlor-Substitutionsprodukte des Phenylalkohols.

Man kennt den Bichlorphenylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_3Cl_2\\H\end{matrix}\right\}O$, eine ölartige Flüssigkeit, den Trichlorphenylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}O$, ein fester, in weißen seidenglänzenden Nadeln krystallisirender, stark sauer reagirender Körper; ferner den Quintichlorphenylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6Cl_5\\H\end{matrix}\right\}O$, ein in weißen rhombischen Säulen krystallisirender Körper, der bei der Destillation mit Wasser in langen und schönen weißen Krystallnadeln übergeht.

Diese Verbindungen wurden von Laurent[1]) durch Einwirkung von Chlor auf Phenylalkohol oder die gechlorten Derivate desselben dargestellt. Der Quintichlorphenylalkohol entsteht auch durch Einwirkung eines Ueberschusses von Einfach-Chlorjod auf Phenylalkohol (Schützenberger).

B. Brom-Substitutionsprodukte des Phenylalkohols.

Der Bromphenylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right\}O$ geht nach Cahours[2]) bei der Destillation von Bromsalicylsäure mit Sand und etwas Baryt als farblose Flüssigkeit über.

Die Salicylsäure steht zu dem Phenylalkohol in sehr naher Beziehung, sie unterscheidet sich von demselben nur durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Kohlensäure:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Phenylalkohol}} + CO.O = \underbrace{\left.\begin{matrix}CO.C_6H_5O\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Salicylsäure}}$$

[1]) Laurent, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXIII, pag. 60; Bd. XLIII, pag. 212.

[2]) Cahours, Journal für prakt. Chemie, Bd. XXXV, pag. 84.

Bei raschem Erhitzen, namentlich mit Glaspulver, Kalk oder Natronkalk, zerfällt die Salicylsäure nach der eben angegebenen Gleichung; andrerseits kann man aus dem Phenylalkohol Salicylsäure darstellen, indem man einen Strom von Kohlensäure auf gelind erwärmtes Natriumphenylat $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}O$ leitet, das man durch Einwirkung von Natrium auf Phenylalkohol darstellt.

Bekanntlich wurde die Salicylsäure von Piria (1839)[1]) durch Schmelzen der salicyligen Säure (Salicylaldehyd) mit Kaliumhydroxyd dargestellt:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\K\end{matrix}\right\}O+H_2$$

Die Salicylsäure findet sich in den Blüthen der Spiraea ulmaria und als Methylsalicylsäure in dem Wintergrünöl (von Gaultheria procumbens). Den Salicylaldehyd kann man leicht durch Kochen von Salicin ($C_{13}H_{18}O_7$) mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure darstellen; das Salicin selbst findet sich in den Rinden der Weiden und Pappeln und im Bibergeil.

Der Bibromphenylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_3Br_2\\H\end{matrix}\right\}O$ ist ein in der Kälte in farblosen Nadeln krystallisirendes Oel. Cahours (l. c.) hat ihn durch Destillation der Bibromsalicylsäure mit Baryt und Sand erhalten.

Der Tribromphenylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_6H_2Br_3\\H\end{matrix}\right\}O$, weiße Nadeln, die sich ohne Zersetzung destilliren lassen, bildet sich aus der Tribromsalicylsäure auf gleiche Weise wie die vorhergehende Verbindung (Cahours).

C. Jod-Substitutionsprodukte des Phenylalkohols.

Schützenberger hat den Jodphenylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\H\end{matrix}\right\}O$, den Bijodphenylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_3J_2\\H\end{matrix}\right\}O$ und den Trijodphenylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_2J_3\\H\end{matrix}\right\}O$ durch fortgesetzte mäßige Einwirkung des Einfach-Chlorjods (JCl) auf den Phenylalkohol erhalten. Die erste Verbindung ist eine ölartige Flüssigkeit, die zweite krystallisirt in feinen weißen Nadeln; die dritte in kugelförmig gruppirten Krystallnadeln.

[1]) Piria, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXX, pag. 165.

D. Nitroverbindungen des Phenylalkohols.

1) Der Nitrophenylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H\end{matrix}\right\}O$ (Nitrophenol, Nitrocarbolsäure), ein fester, in zolllangen, hellgelben Nadeln krystallisirender Körper. Hofmann [1]) stellt diese Verbindung dar durch mäßige Einwirkung der Salpetersäure auf Phenylalkohol oder einer Mischung von arseniger Säure und Salpetersäure auf Anilin.

2) Der Bichlornitrophenylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_2Cl_2(NO_2)\\H\end{matrix}\right\}O$

Er krystallisirt in gelben Säulen und wird nach Delbos und Laurent [2]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf den zwischen 180° und 200° siedenden und mit Chlorgas behandelten Theil des Steinkohlentheeröls dargestellt.

3) Der Bijodnitrophenylalkol (Piria), welcher durch Einwirkung von Jod auf Nitrosalicylsäure entsteht.

4) Der Binitrophenylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)_2\\H\end{matrix}\right\}O$

Er bildet geruchlose, stark bitter schmeckende Prismen von braungelber Farbe. Nach Laurent [3]) erhält man ihn durch zweckmäßig geleitete Einwirkung von Salpetersäure auf Steinkohlentheeröl. Durch Uebersättigen der von der Darstellung der Pikrinsäure (Trinitrophenylsäure) zurückbleibenden Mutterlaugen (eine syrupartige, durch gewöhnliche Salpetersäure nicht angreifbare Masse) mit Baryt erhielten die Gebrüder Coblenz, Fabrikanten chemischer Präparate, schöne prismatische Krystalle, die sich bei der Untersuchung von Pfaundler und Oppenheim [4]) als das Bariumsalz des Binitrophenylalkohols herausstellten.

5) Der Brombinitrophenylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_2Br(NO_2)_2\\H\end{matrix}\right\}O$ wurde von Laurent [5]) durch Einwirkung von erwärmtem Brom auf die vorhergehende Verbindung dargestellt; er krystallisirt in schwefelgelben durchsichtigen Säulen oder Nadeln. — Durch Behandeln des Phenylalkohols mit Chlor und darauf folgendes Erwärmen mit

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXV, pag. 358; Bd. CIII, pag. 347. — Fritzsche, ebendas., Bd. CX, pag. 150.

[2]) Journal für prakt. Chemie, Bd. XL, pag. 382.

[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XLIII, pag. 213.

[4]) Bulletins de la société chimique de Paris, nouvelle série, Bd. IV, pag. 99.

[5]) Rev. scient., Bd. VI, pag. 65.

Salpetersäure erhielt Grieß [1]) den Chlordinitrophenylalkohol $\left.\begin{matrix} C_6 H_2 Cl (NO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$

6) Der Trinitrophenylalkohol $\left.\begin{matrix} C_6 H_2 (NO_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$ oder Trinitrocarbolsäure, Trinitrophenol, Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure, Chrysolepinsäure, Welter'sches Bitter (Acide trinitrophénique, chrysolépique, nitrophénisique, carbazotique).

Die Pikrinsäure, 1788 von Haußmann entdeckt, ist ein gelber Farbstoff, welcher schon seit langer Zeit zum Färben und Bedrucken von Seide und Wolle gebraucht wird. Sie entsteht bei hinreichend lange fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf eine große Anzahl von Substanzen, hauptsächlich auf reinen Phenylalkohol und die Derivate desselben, den Mono- und Dinitrophenylalkohol, oder auf phenolhaltige Steinkohlentheeröle, auf das Harz von Xanthorrhoea hastilis, auf die Verbindungen der Salicylgruppe, das Salicin, Saligenin, Salicylaldehyd, Salicylsäure, Indigo, Aloe, Seide und viele Harze.

Die Pikrinsäure krystallisirt in sehr langen rechtwinkligen Blättchen; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung erhält man sie oft in zolllangen deutlichen Krystallen, an zwei Ecken oft stark abgestumpften Oktaedern von einer sehr schönen hellgelben Farbe; sie besitzt einen sehr stark bitteren, etwas säuerlichen Geschmack und röthet das blaue Lackmuspapier.

In Wasser löst sich die Pikrinsäure nicht leicht auf. Nach Marchand löst sich

1 Theil	Pikrinsäure	in 160	Theilen	Wasser	von	5°
"	"	86	"	"		15°
"	"	81	"	"		20°
"	"	77	"	"		22°
"	"	73	"	"		26°
"	"	26	"	"		77°

Die Lösungen sind gelb gefärbt. Die färbende Kraft der Pikrinsäure ist so bedeutend, daß $\frac{1}{10,000}$ Theil Pikrinsäure hinreicht, um dem Wasser eine sehr merklich hellgelbe Farbe zu ertheilen. In Alkohol und Aether so wie in heißer Schwefelsäure ist sie leicht löslich, aus letzterer Lösung fällt sie beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus, auch von

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CIX, pag. 286.

konzentrirter Salpetersäure wird sie reichlich ohne Zersetzung gelöst. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt die Pikrinsäure und kann bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirt werden; bei zu raschem Erhitzen zerlegt sie sich unter Explosion, liefert Wasser, Kohlensäure, Stickstoff, Stickstoffoxyd, Cyanwasserstoffsäure und hinterläßt einen kohligen Rückstand. Die Haut so wie stickstoffhaltige Proteïnstoffe werden von derselben intensiv gelb gefärbt.

Die aus den verschiedenen Substanzen dargestellte Pikrinsäure wie die pikrinsauren Derivate können verschiedene mehr oder minder dunkle Farben zeigen, die von der Anwesenheit von häufig schwierig zu entfernenden Stoffen herrühren.[1]

Darstellung. — Laurent[2]) behandelt den Theil des Steinkohlentheeröls, dessen Siedepunkt zwischen 160° und 190° schwankt und also sehr reich an Phenylalkohol ist, mit gewöhnlicher Salpetersäure (12 Theile Salpetersäure auf 10 Theile Steinkohlentheeröl). Die Operation erfolgt in ziemlich großen Gefäßen, um ein Uebersteigen der sich stark aufblähenden Masse zu verhindern. Nach Beendigung der sehr stürmischen Reaktion wäscht man den rothbraunen Rückstand mit Wasser aus, löst ihn in Ammoniak und Wasser auf und versetzt die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure. Der zum größten Theil aus Binitrophenylsäure bestehende Niederschlag wird mit gewöhnlicher Salpetersäure gekocht.

Im Großen ist es weit vortheilhafter, reine und krystallisirte Phenylsäure statt Steinkohlentheeröl zu verarbeiten. Perra[3]) erzielt auf diese Weise einen Reinertrag von 90 Prozent reiner Pikrinsäure; man vermeidet dabei vollständig die Behandlung mit Ammoniak und erhält sofort reine Trinitrophenylsäure.

Das Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf das Steinkohlentheeröl oder die Phenylsäure bildet einen dunkelgefärbten Krystallbrei, der mit theerartigen Substanzen gemengt ist. Nach Girard kann dieser Brei durch Sättigen mit Kalilauge und Auspressen des beim Erkalten sich ausscheidenden pikrinsauren Kaliums gereinigt werden; die hierbei zurückbleibende Salzmasse wird mit verdünnter Schwefel-

[1]) Carey-Lea, Répertoire de chimie pure, Bd. I, pag. 227.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XLIII, pag. 219. — Journal für praktische Chemie, Bd. XXV, pag. 424.

[3]) Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLXV, pag. 386. — Polytechnisches Centralblatt, 1862, pag. 1662. — Bulletins de la Société d'encouragement, Mai 1862, pag. 265.

säure behandelt und liefert alsdann sofort ein reines und sehr schön krystallisirtes Präparat.

Carey-Lea[1]) sättigt die rohe Pikrinsäure mit kohlensaurem Natrium. Bei diesem Verfahren muß ein Ueberschuß dieses Salzes vermieden werden, weil sonst die theerartigen Substanzen wieder aufgelöst würden. Die kochende Lösung wird filtrirt, was wegen der bedeutenden Löslichkeit des pikrinsauren Natriums leicht ausführbar ist. Nach dem Erkalten fügt man einige Krystalle Sodasalz hinzu, wodurch das pikrinsaure Natrium, das in alkalihaltigem Wasser schwer löslich ist, zum größten Theile auskrystallisirt; sodann ist nur noch erforderlich, das Salz in Wasser zu lösen und es durch einen geringen Ueberschuß von Schwefelsäure zu zersetzen. Zur Darstellung der reinen Säure hat man auch vorgeschlagen, die rohe Säure in pikrinsaures Calcium zu verwandeln, was wegen der Löslichkeit des Kalksalzes zweckmäßig erscheint; indessen tritt hierbei wieder der Umstand ein, daß man die Pikrinsäure nicht mit Schwefelsäure, wegen des gleichzeitig sich ausscheidenden schwefelsauren Calciums, ausfällen kann.

Das Botanybayharz von Xanthorrhoea hastilis (gelbes Harz, Yellow resine)[2]) kann ebenfalls sehr vortheilhaft zur Darstellung der in Rede stehenden Verbindung angewendet werden.[3]) Carey-Lea schlägt vor, folgendermaßen zu verfahren:

In ein 2 bis 3 Liter fassendes Gefäß bringt man 150 Gramm des gröblich gepulverten Harzes und 360 Gramm Salpetersäure von 1,42 spezifischem Gewicht; sobald die Reaktion eintritt, fügt man 750 Kubikcentimer warmes Wasser hinzu. Man erhitzt nun zwei Stunden lang, indem man ein Uebersteigen der Masse sorgfältig verhütet. Wenn das Volumen sich bis auf die Hälfte vermindert hat, setzt man noch 150 Gramm Salpetersäure hinzu und fährt mit dem Erhitzen weiter fort, hierauf setzt man noch 120 bis 200 Gramm Säure hinzu und dampft bis auf 150 Gramm ab. Beim Erkalten erhält man eine Masse von unreiner Pikrinsäure, die man auf folgende Weise reinigen kann: Man löst dieselbe nach dem Auswaschen in

[1]) Dingler's polyt. Journal, Bd. CLXV, pag. 385. — Chemisches Centralblatt, 1862, pag. 623. — Polytechn. Centralblatt, 1862, pag. 699. — Silliman's American Journal, Bd. XXII, pag. 180. — Polytechn. Notizblatt, 1862, pag. 206.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LVII, pag. 84. — Journal für praktische Chemie, Bd. XXXIX, pag. 221.

[3]) Bolley, Dingler's polyt. Journal, Bd. CL, pag. 236. — Polytechn. Centralblatt, 1858, pag. 1594. — Jahrbuch für Pharmacie, Bd. X, pag. 413.

kochendem Wasser auf und setzt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, filtrirt heiß ab und neutralisirt die Flüssigkeit mit (am besten zweifach-) kohlensaurem Kalium; das gebildete pikrinsaure Kalium wird durch Umkrystallisiren gereinigt und schließlich durch Chlorwasserstoffsäure in siedender Lösung zersetzt.

Zur Darstellung der Pikrinsäure ist das 6- bis 8fache Gewicht Salpetersäure erforderlich.[1])

Slater[2]) verfährt zur Darstellung von Pikrinsäure folgendermaßen:

1 Pfund Haut oder Leder in fein zertheiltem Zustande wird mit 4 Pfund Salpetersäure von 36° B. (1,31 spezifischem Gewicht) erwärmt, jedoch darf die Temperatur nicht hoch steigen. Nach Beendigung der Reaktion läßt man abkühlen und entfernt mittelst eines Schaumlöffels die an der Oberfläche befindlichen Unreinigkeiten. Man filtrirt die Flüssigkeit, dampft ab, damit die Oxalsäure herauskrystallisire, oder fällt die wässrige Lösung mit kohlensaurem Calcium.

Die pikrinsauren Salze sind im Allgemeinen löslich und krystallisirbar, sie besitzen eine gelbe Farbe und explodiren beim Erhitzen namentlich in verschlossenen Gefäßen mit ziemlicher Heftigkeit; vor allen ist hierdurch das pikrinsaure Blei ausgezeichnet, welches von Liebig als Ersatz für das Knallquecksilber in den Zündhütchen vorgeschlagen wurde.

Die allgemeine Formel für die Salze der Pikrinsäure ist:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ M \end{matrix}\right\} O$$

Pikrinsaures Ammonium $C_6H_2(NO_2)_3(NH_4)O$ bildet hellgelbe glänzende Blättchen oder Prismen, die sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist lösen.

Pikrinsaures Kalium $C_6H_2(NO_2)_3KO$ krystallisirt in langen gelben Nadeln, die sich in 260 Theilen Wasser von 15°, in 14 Theilen kochendem Wasser, nicht in Alkohol lösen.

Pikrinsaures Natrium $C_6H_2(NO_2)_3NaO$ bildet feine gelbe Nadeln, die sich in 10 bis 14 Theilen Wasser lösen. Bei 150° detonirt es mit großer Heftigkeit.

Pikrinsaures Barium $2[(C_6H_2(NO_2)_3O)_2Ba] + 5H_2O$

---

[1]) Carey-Lea, Répertoire de chimie pure, Bd. I, pag. 227. — Chemisches Centralblatt, 1859, pag. 121.

[2]) London Journal of Arts, 1864, April, pag. 214. — Dingler's polyt. Journal, Bd. CLXXII, pag. 308. — Chemisches Centralblatt, 1864, pag. 1099.

krystallisirt in schiefen dunkelgelben Prismen oder Säulen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Pikrinsaures Silber $C_6H_2(NO_2)_3AgO$ — gelbe strahlig vereinigte Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Pikrinsaures Chrom $(C_6H_2(NO_2)_3O)_3Cr$, durch Auflösen von frischgefälltem Chromhydroxyd in einer kochenden Lösung von Pikrinsäure; seidenglänzende Nadeln von gelber Farbe mit einem schwachen Stich ins Grünliche, die in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich sind.

(Genauere Details über die andern Salze findet man in Gerhardt's Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig 1855, Bd. III, pag. 47.)

Derivate der Pikrinsäure. — Fritzsche[1]) hat beobachtet, daß die Pikrinsäure im Stande ist, sich direkt mit vielen Kohlenwasserstoffen — z. B. dem Steinöl, Benzol, Naphtalin — zu krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen. Diese Verbindungen sind wenig beständig und entstehen durch Vereinigung gleicher Aequivalente beider Körper.

Einwirkung reduzirender Körper auf die Pikrinsäure. — Wird eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Trinitrophenylalkohols mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so setzen sich kleine dunkelrothe Krystalle von pikraminsaurem Ammonium ab. Löst man diese Krystalle in heißem Wasser auf und versetzt die Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich die Pikraminsäure (Amidodinitrophenylalkohol)[2]) in schönen granatrothen Nadeln oder Blättchen ab. Diese Säure ist kaum in heißem und kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich; sie schmilzt bei 165° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, bei stärkerem Erhitzen wird sie zersetzt. Durch Zusatz von etwas Ammoniak nimmt die alkoholische Lösung eine sehr intensiv rothe Farbe an.

Reduzirt man pikrinsaures Ammonium durch fein zertheiltes Zink, so erhält man einen rothbraunen Farbstoff, der Wolle färbt und gleichfalls pikraminsaures Ammonium ist.

Die Bildung der Pikraminsäure aus dem Trinitrophenylalkohol erfolgt nach folgender Gleichung:

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CIX, pag. 247. — Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. XLVI, pag. 723.

[2]) Girard, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXXVIII, pag. 281

$$C_6H_2(NO_2)_3 \atop H \} O + 6(HS, NH_3)$$
$$= C_6H_2, NH_2(NO_2)_2 \atop NH_4 \} O + 6S + 2H_2O + 5NH_3$$

Die Pikraminsäure kann man sich gewissermaßen wie ein Ammoniumhydroxyd (NH_5O) zusammengesetzt denken, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Radikal $C_2H_2(NO_2)_2$ ersetzt sind; man würde alsdann ihre Formel

$$\left. \begin{matrix} H \\ H \\ \overset{II}{C_6H_2}(NO_2)_2 \end{matrix} \right\} N \qquad \left. \begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_2 \\ H \end{matrix} \right\} O$$

schreiben müssen.

Die Salze der Pikraminsäure, deren allgemeine Formel

$$\left. \begin{matrix} C_6H_2, NH_2(NO_2)_2 \\ M \end{matrix} \right\} O$$

ist, zeichnen sich durch die Schönheit ihrer Farben aus; sie sind krystallisirbar und in Wasser löslich, können als Farbstoffe gebraucht und direkt auf der thierischen Faser dargestellt werden; indessen ist ihre Anwendung bis jetzt noch nicht ernstlich in der Industrie versucht worden.

Durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Jodwasserstoffsäure wurde dieselbe von Lautemann unter Abscheidung von Jod vollständig reduzirt. Das hierbei entstehende Produkt ist eine Triaminbase, die er Pikrammonium genannt hat.[1])

[1]) Diese Ansicht Lautemann's ist von Dr. E. Heintzel in einer mit großem Fleiß und vielem Scharfsinn ausgeführten Arbeit widerlegt worden. Aus den Ergebnissen seiner Untersuchung (Journal f. prakt. Chemie, Bd. C, pag. 193) ergiebt sich der Schluß: Daß bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure nur die Nitrogruppe derselben amidirt, die Hydroxylgruppe aber nicht reduzirt wird, daß man also ein jodwasserstoffsaures Triamidophenol und keine Triamidobenzolverbindung erhält, und daß von einem Pikrammon als sauerstofffreie Basis nicht die Rede sein kann. Die Zersetzung der Pikrinsäure geht demnach nach der Gleichung vor sich:

$$C_6H_2(HO)(NO_2)_3 + 21HJ = C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HJ)_3 + 6H_2O + 18J$$

Gauhe (Journal für prakt. Chemie, Bd. CI, pag. 303) suchte zwar die Angaben Heintzel's zu widerlegen und die von Lautemann aufgestellte Ansicht aufrecht zu halten, indessen hat Heintzel durch gründliche Wiederholung seiner Untersuchungen die vollständige Richtigkeit seiner Behauptungen nachgewiesen.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6\,H_2\,(NO_2)_3\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Pikrinsäure}} + 10\,H_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6\,H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3}_{\text{Pikrammonium}} + 7\,H_2\,O$$

Unter dem Einfluß von alkalischen Reduktionsmitteln verwandelt sich die Pikrinsäure in Pikraminsäure; bei der Anwendung von neutralen oder sauren reduzirend wirkenden Stoffen sind die dabei auftretenden Erscheinungen verschieden und von gewissen Bedingungen abhängig, die sich schwierig genauer bestimmen lassen.

Roussin [1]) und Carey-Lea [2]) haben sich mit dem Studium dieser Verbindungen beschäftigt.

Läßt man nach Roussin in einem geräumigen Ballon 15 Theile reine Chlorwasserstoffsäure, 1 Theil Pikrinsäure und 5 Theile granulirtes Zinn auf einander einwirken, so tritt beim Erwärmen der Flüssigkeit bald eine sehr lebhafte Reaktion ein: die ganze Pikrinsäure verschwindet und es bildet sich eine helle, bisweilen farblose, mitunter aber auch schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten eine große Menge von farblosen, perlmutterglänzenden Krystallen ausscheidet, die man nach dem Auspressen in etwas Wasser löst. Die Lösung wird durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und liefert beim Verdunsten im luftleeren Raume weiße, glänzende, leicht lösliche Krystalle, welche wahrscheinlich das chlorwasserstoffsaure Salz einer neuen Base sind. Die Lösung dieses salzsauren Salzes absorbirt sehr schnell Sauerstoff und färbt sich intensiv blauviolet. Die gewöhnlichen oxydirenden Substanzen, wie Salpetersäure, Eisenchlorid, saures chromsaures Kalium, bringen dieselbe Wirkung in noch bemerkbarerer Weise hervor.

Nach Carey-Lea liefert eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure beim Erhitzen auf c. 212° mit Eisenfeilspänen und Essigsäure eine sehr intensiv blau gefärbte Flüssigkeit. Nach Verlauf $\frac{1}{2}$ Stunde wird die Farbe der Flüssigkeit braun und trübe, während sich ein graues Pulver abscheidet. Die blaue Lösung wird durch Alkalien entfärbt, erleidet jedoch durch Säuren keine Veränderung.

Pikrinsäure, einige Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure und Zink in Berührung gebracht, wird ebenfalls reduzirt. Fügt man zu der so erhaltenen Auflösung Alkohol hinzu und läßt dieselbe mit

---

[1]) Roussin, Bulletins de la société chimique, 1861, No. 3, pag. 60. — Répertoire de chimie appliquée, Bd. III, pag. 419.

[2]) Silliman's American Journal, 1861, Bd. XXXII, pag. 180.

saurem kohlensauren Kalium kochen, so erhält man eine violet gefärbte Flüssigkeit, welche bei jedem ferneren Zusatz von Alkali tief blau mit einem Stich ins Violet wird; je nach dem überschüssige Säure oder Alkali vorhanden ist, wird sie mehr violet oder blau. Diese Färbungen sind sehr unbeständig.

Pugh hat gleichfalls die Beobachtung gemacht, daß bei der Behandlung von Pikrinsäure mit einem großen Ueberschuß von schwefelsaurem Eisen(oxydul) und Hinzufügen von kaustischer Natronlauge beim Filtriren eine farblose Flüssigkeit resultirt, welche auf Zusatz einer Säure dunkelblau wird. Bei Luftzutritt wird diese Farbe nach und nach purpurfarben, darauf gelb und schließlich schmutzigbraun. Offenbar gehören diese Erscheinungen alle zu derselben Kategorie; ihre gründliche Erklärung jedoch erfordert noch neuere Untersuchungen. Bisher hat die Industrie von diesen interessanten Beobachtungen keinen Nutzen ziehen können.

Behandelt man Pikrinsäure mit einer Lösung von Eisenvitriol und überschüssigem Kalk oder Baryt, so entsteht eine rothe Masse, die Nitrohämatinsäure (Wöhler)[1]; sie scheint mit der von Girard dargestellten Pikraminsäure identisch zu sein.

Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure. — Man erhält hierbei, wie bereits im ersten Bande erwähnt, einen rothen Körper, dessen Zusammensetzung mit der des purpursauren Kaliums (aus der Harnsäure) identisch ist.

Carey-Lea hat zuerst diese Reaktion als Mittel empfohlen, die Pikrinsäure nachzuweisen; es ist diese Verbindung das Kaliumsalz einer bis jetzt noch nicht isolirten Säure, deren Salze von Hlasiwetz[2]) und Baeyer[3]) genauer untersucht wurden.

Beim Vermischen von warmen und konzentrirten Lösungen von Cyankalium und Pikrinsäure nimmt die Flüssigkeit unmittelbar eine sehr intensive Purpurfarbe an, und bald darauf scheidet sich eine große Menge kleiner Krystalle von grünlichem Metallglanz ab. Man verfährt am besten, wenn man folgende Verhältnisse anwendet:

Man löst 2 Theile Cyankalium (nach der Liebig'schen Methode dargestellt) in 4 Theilen Wasser von 60° und fügt allmälig und unter stetem Umrühren eine siedend heiße Lösung von 1 Theil Pikrinsäure und 9 Theilen Wasser hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich blutroth, es

---

[1]) Poggendorf's Annalen, Bd. XIII, pag. 448.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CX, pag. 289.

[3]) Jahresberichte über die Fortschritte in der Chemie, 1859, pag. 458.

tritt ein starker Geruch nach Ammoniak und Blausäure, auf und beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, welcher ausgepreßt, mit wenig Wasser zerrieben, erhitzt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Der Rückstand wird in einer großen Menge heißem Wasser aufgelöst und zum Krystallisiren gebracht.

Die Säure des Kaliumsalzes ist nach Hlasiwetz isomer mit der Purpursäure des Murexids $C_8H_5N_5O_6$. Baeyer nennt die Säure Pikrocyaminsäure und giebt ihr die Formel $C_8H_3N_5O_5$, nach welcher sie also ein Molekül Wasser weniger enthält, und betrachtet sie als eine Pikrinsäure, in welcher NO_2 durch NCy_2 ersetzt ist: $C_7H_2K(NCy_2)(NO_2)_2O$. Nach Hlasiwetz erfolgt die Bildung nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_3N_3O_7}_{\text{Pikrinsäure}} + \underbrace{3CNK}_{\text{Cyankalium}} + 2H_2O = \underbrace{C_8H_4KN_5O_6}_{\text{Isopurpursaures Kalium}} + \underbrace{CK_2O_3}_{\text{Kohlens. Kalium}} + NH_3$$

Die Säure kann nicht isolirt werden, da sie sich unmittelbar, wie die Purpursäure, selbst zersetzt. Versetzt man eine Lösung des Salzes mit einer Säure, so färbt sich die Flüssigkeit braungelb, es tritt ein stechender Geruch und etwas Untersalpetersäure auf, und es scheiden sich braune Flocken aus. Aus dem Filtrat erhält man beim Abdampfen eine gelbbraune, nicht krystallisirende Masse. Nickles und Kopp betrachten die Isopurpursäure Hlasiwetz's für identisch mit der Purpursäure. Diese Anschauungsweise basirt auf einer gewissen Analogie in ihren Eigenschaften, allein sie steht mit den Thatsachen im völligem Widerspruche. Die isopurpursauren Salze besitzen die Eigenschaft, beim Erhitzen mit starkem Knall zu verpuffen (das Kaliumsalz bei 215°), während man diese Erscheinung niemals als eine Eigenschaft der wahren purpursauren Salze angegeben hat. Armand Dollfus [1]) giebt an, daß die Isopurpursäure und das Murexid beim Färben sich ganz verschieden verhalten, indem letzteres durch kaustische Kalilauge eine prachtvolle veilchenblaue Farbe annimmt, welche Eigenschaft die Isopurpursäure nicht besitzt; letztere Verbindung ist, was ihre färbenden Eigenschaften betrifft, nach Dollfus dem Orseilleextrakt an die Seite zu stellen; wie dieses, giebt sie auf Wolle und Seide granatrothe und braune Farben, hauptsächlich auf Zusatz einer geringen Menge von Essigsäure oder Alaun; die mit Albumin präparirte Baumwolle nimmt dieselbe Färbung an. Beim Zusatz zu einer Lösung

[1]) Répertoire de chimie appliquée, Bd. III, pag. 280.

von Indigoschwefelsäure giebt die Isopurpursäure dunkelbraune und schwarze Nüancen. Sie verträgt, wie das Murexid, das Dämpfen nicht, sondern geht vom Granatroth in Orange über. In der Sonne ist die Nüance ziemlich beständig, obgleich nicht ganz so wie Orseille; durch Reduktionsmittel wird die Farbe ebenfalls Orange. Das isopurpursaure Kalium $C_8 H_4 K N_5 O_6$ ist in kaltem Wasser wenig löslich, löslicher in kochendem Wasser und verdünntem Alkohol. Es besitzt eine große färbende Kraft, die wässrige Lösung ist dunkelpurpur gefärbt.

Das isopurpursaure Natrium ist löslicher als das ebenbeschriebene Salz; die Krystalle besitzen einen grünen Metallglanz, die Lösungen sind purpurroth. Es läßt sich leicht durch Einwirkung von Cyannatrium auf Trinitrophenylsäure darstellen.

Das isopurpursaure Ammonium oder Isomurexid erhält man durch Hinzufügen einer heißen Lösung von Salmiak zu einer heißen konzentrirten Lösung von isopurpursaurem Kalium; es scheidet sich in kleinen, braunrothen, das Licht grün reflektirenden Krystallen aus, welche in kaltem Wasser schwer, in kochendem mit prachtvoller Purpurfarbe löslich sind. Bei raschem Erhitzen verbrennt es wie Pulver.

Das isopurpursaure Barium $(C_8 H_4 N_5 O_6)_2 Ba$ entsteht als zinnoberrother Niederschlag beim Vermischen von Chlorbarium mit dem Kaliumsalz oder auch aus Cyanbarium und Trinitrophenylsäure; beim Erkalten der heißen wässrigen Lösung fällt es als purpurbraunes, grün glänzendes Pulver nieder.

Das isopurpursaure Blei und Silber sind in kochendem Wasser ebenfalls löslich.

Durch Behandlung von Binitrophenylsäure mit Cyankalium erhielten Oppenheim und Pfaundler[1]) eine Säure oder vielmehr das Kaliumsalz einer neuen Säure (Metapurpursäure) von tief dunkelrother Farbe und grünlichem Metallglanz, löslich in Wasser und Alkohol mit sehr intensiv carminrother Farbe. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel:

$$C_6 H_4 (NO_2) N_2 (CHNO) \text{ oder } C_8 H_5 K N_4 O_4 + H_2 O$$

Die rothe Farbe ist zu unbeständig, als daß sie zum Färben verwendet werden könnte. Es ist bisher nicht gelungen, die Säure zu isoliren.

[1]) Zeitschrift für Chemie, 1865, pag. 469. — Chemisches Centralbl., 1865, pag. 1088.

Verschiedene Reaktionen der Pikrinsäure. — Leitet man durch eine wässrige Lösung von Pikrinsäure anhaltend Chlor oder behandelt man Pikrinsäure mit Wasser und Chlorkalk oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium [1]), so zerlegt sie sich in Chlorpikrin $CCl_3(NO_2)$ und in Chloranil (Perchlorchinon) $C_6Cl_4O_2$. Letzteres löst sich in der Wärme in Ammoniak, verdünnter Kali- oder Natronlauge zu einer dunkelblutroth gefärbten Flüssigkeit auf, aus der sich die Alkalisalze der Chloranilsäure (Bichlorchinonsäure) abscheiden:

$$C_6ClO_2 + 2K_2O = \underbrace{C_6Cl_2K_2O_4}_{\text{Bichlorchinonsaures Kalium}} + 2KCl$$

Erhitzt man 1 Aequivalent Pikrinsäure mit 1 Aequivalent Fünffach-Chlorphosphor, so erhält man das Chlorür des Trinitrophenyls $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, einen festen gelben Körper, welcher sich durch kohlensaures Ammonium in Pikramid $C_6H_4(NO_2)_3N$ verwandelt, dessen Krystalle im durchgehenden Lichte gelb, im reflektirten violet gefärbt erscheinen.

Das Cyankalium und die Schwefelalkalien mit einem Ueberschuß des Alkalis sind die besten Reagentien auf Pikrinsäure; man kann sich dieser Reaktion selbst zur Nachweisung der Säure auf den Geweben bedienen, indem die gelbe Farbe in ein sehr intensives Granatroth übergeht.

Anwendung der Pikrinsäure zur Färberei. — Die krystallisirte Pikrinsäure wird allgemein zum Färben und Drucken gebraucht. Zu den thierischen Fasern, Wolle und Seide, besitzt dieser sehr intensive, rein gelbe Farbstoff große Verwandtschaft; es ist hier ausreichend, die Pikrinsäure in warmem Wasser aufzulösen und die Garne oder Gewebe durch die Lösung zu nehmen, um dieselben dauerhaft zu färben. Auf Seide operirt man bei 30° bis 40°, ohne zu mordanciren und nach dem Färben zu waschen; 1 Gramm Pikrinsäure ist ausreichend, um 1 Kilogramm Seide dunkelgelb zu färben. Die Nüancen, welche man mit der Pikrinsäure herstellen kann, gehen je nach der Intensität vom Strohgelb bis zum Maisgelb, die Seide wird dadurch etwas härter und steifer. Wolle färbt sich mit der größten Leichtigkeit in der Wärme und in der Kälte; bisweilen mordancirt man sie mit Alaun und Weinstein, um die Farbe haltbarer zu machen.

[1]) Stenhouse, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXVI, pag. 241.

Auf Wolle und Seide, welche mit Indigocarmin angefärbt sind, giebt die Pikrinsäure sehr reine und sehr glänzende grüne Farben.

Baumwolle so wie die andern vegetabilischen Gewebsfasern nehmen in einer Lösung von Pikrinsäure keine Farbe an, es sei denn, daß man sie vorher mit Albumin oder Caseïn animalisirt hat.

Die gelben, durch die Pikrinsäure erzeugten Farben sind an Licht und Luft ziemlich haltbar; allein bei fortgesetztem Auswaschen verlieren sie ihren Farbenton, da Wasser stets eine geringe Menge Säure aus der Faser auszieht.

Das mittelst Pikrinsäure auf den Geweben dargestellte Gelb kann man leicht an dem eigenthümlichen Farbenton erkennen, so wie auch daran, daß es, mit Zinnchlorür und einem Alkali behandelt, eine rothe Farbe annimmt, welche durch Waschen mit Wasser verschwindet, während das Gewebe gleichzeitig entfärbt wird.

Da die im Handel vorkommende Pikrinsäure bisweilen mit fremden Substanzen vermischt ist, so ist es zweckmäßig, sich vorher durch eine Probe von der Ergiebigkeit derselben zu überführen. Zu diesem Zwecke löst man 5 Gramm Pikrinsäure in 100 Gramm kochendem Wasser auf, fügt 200 Gramm dickes Gummiwasser hinzu, schlägt durch ein Sieb und druckt mit dem Model auf Wolle, dämpft und wäscht; schließlich vergleicht man die erhaltene Färbung mit einem reinen mustergiltigen Präparat.

Man kann auch 10 Gramm Seide oder Wolle in einem Bade ausfärben, welches mit 0,01 Gramm Pikrinsäure angestellt ist, und den Farbenreichthum nach der Intensität der Nüance beurtheilen.

1. Zeugprobe: Seide, mit Pikrinsäure gefärbt.

E. Phenylschwefelsäure.

$C_6 H_6 SO_4$

Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von konzentrirter Schwefelsäure auf Phenylalkohol, wobei sich die Masse sehr stark erwärmt; hat man genug Schwefelsäure zugesetzt, so entsteht nach Verlauf von 24 Stunden beim Vermischen mit Wasser kein öliger Niederschlag. Man versetzt alsdann die verdünnte Lösung, um die überschüssige Schwefelsäure fortzuschaffen, mit kohlensaurem Barium oder Calcium, wobei sich das unlösliche schwefelsaure Barium oder Calcium ausscheidet, während die phenylschwefelsauren Salze gelöst bleiben; aus letzteren kann man mit Schwefelsäure die Säure abscheiden, welche

beim Verdunsten der Lösung im luftleeren Raume als syrupdicke Flüssigkeit zurückbleibt (Laurent).[1])

Die Zusammensetzung der Salze kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{matrix} \overset{II}{SO_2} \\ C_6H_5 \\ M \end{matrix}\right\} O_2$$

Die Phenylschwefelsäure ist folglich das saure Sulfat des Phenylalkohols (also Schwefelsäure, in der die Hälfte des Wasserstoffs durch das Radikal Phenyl C_6H_5 ersetzt ist); sie ist im Stande, einige farbige Reaktionen zu geben. Nach Gerhardt erhält man eine prachtvoll violet gefärbte Flüssigkeit, wenn man einige Tropfen einer Eisenchloridlösung in eine sehr verdünnte Lösung von Phenylschwefelsäure tropfen läßt. Man ist nicht im Stande gewesen, das Violet rein darzustellen, auch nicht so konzentrirt, um es auf Geweben befestigen zu können.

Monnet[2]) hat nachgewiesen, daß man bei fortgesetzter Einwirkung von Stickstoffoxydgas auf die Phenylschwefelsäure in der Kälte je nach dem Sättigungsgrade im Stande ist, rothe, violette oder blaue Farben hervorzubringen. Im Gegensatze zu den andern Reaktionen der Phenylsäure behalten diese Körper ihren ursprünglichen Farbenton nur in Berührung mit starken Säuren. Durch Wasser werden sie in ein opalisirendes Gelb verwandelt, und auf Zusatz von Ammoniak erhält man eine mehr oder minder bläulich grün gefärbte Flüssigkeit, welche jedoch stets sehr schön ist. Diese Farbstoffe geben beim Färben nur sehr mittelmäßige Resultate, da sie wenig Anziehung zu den Faserstoffen haben.

Erhitzt man eine Mischung von 25 Gramm Phenylschwefelsäure und 75 Gramm Jodamyl auf 130°, bis das Jod ausgetrieben ist, so erhält man eine syrupdicke orangegelbe Flüssigkeit, welche durch Säuren in ein lebhaftes Gelb nüancirt wird. Mit den Alkalien erhält man einen schönen rothen Farbstoff, der von Säuren in Gelb zurückgeführt wird. Diese Verbindung hat große Aehnlichkeit mit der Rosolsäure.

---

[1]) Journal für prakt. Chemie, Bd. XXV, pag. 408. — Aug. Freund, Chemisches Centralblatt, 1862, pag. 99.

[2]) Polytechn. Centralbl., 1862, pag. 202. — Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, 1861, pag. 464.

F. Rosolsäure.

Diese Säure wurde von Runge[1]) im Jahre 1834 in den Rückständen von der Bereitung der Phenylsäure entdeckt. Behandelt man nämlich diese Rückstände mit Kalkmilch, so erhält man eine rothe Auflösung von rosolsaurem Calcium, aus welcher Essigsäure unreine, mit einer braunen Säure (Brunolsäure) vermischte Rosolsäure fällt. Diese Behandlung mit Kalk und das Ausfällen mit Essigsäure muß so oft wiederholt werden, bis sich die Rosolsäure ohne einen braunen Rückstand in verdünnter Kalkmilch mit rosenrother Farbe auflöst.

Eine bessere Ausbeute an Rosolsäure erhält man, wenn man eine Mischung von schwerem Theeröl und Kalkmilch bei geringer Temperaturerhöhung unter fleißigem Umrühren längere Zeit der Einwirkung der Luft aussetzt (Tschelnitz).[2])

Smith[3]) betrachtet die Rosolsäure als ein Orydationsprodukt des Phenols. Er stellt sie durch Kochen einer Mischung von Phenol, kaustischer Natronlauge und Mangansuperoxyd dar. Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt und das rosolsaure Natrium durch eine Säure zersetzt. Die gereinigte Säure bildet ein dunkles Harz.

Dussart[4]) und Jourdin[5]) haben gleichfalls Rosolsäure durch Orydation des Phenols bei Gegenwart eines Alkalis dargestellt. Erhitzt man z. B. eine Mischung von Phenylsäure, kaustischer Natronlauge und Quecksilberoxyd unterhalb 150°, so entsteht sehr schnell, nach Verlauf von 15 Minuten, rosolsaures Natrium, während Quecksilber sich metallisch abscheidet. — Dieselbe Verbindung erhält man schließlich noch: 1) durch Destillation einer Mischung von Phenylalkohol und Quecksilbersublimat; 2) durch Destillation des Phenols mit Bromacetylsäure[6]); 3) durch trockne Zersetzung der Jodphenylsäure (Schützenberger und Paraf); 4) durch Erhitzen von Sulfophenylsäure mit

[1]) Poggendorff's Annalen für Physik und Chemie, Bd. XXXI, pag. 170. — Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. IV, pag. 453.

[2]) Sitzungsber. der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien, Bd. XXIII, pag. 269; 1857. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CXLIV, pag. 467. — Journal f. praktische Chemie, Bd. LXXI, pag. 416.

[3]) Poggendorff's Annalen für Physik und Chemie, Bd. XXXI, pag. 150.

[4]) Répertoire de chimie appliquée, Bd. I, pag. 207.

[5]) Ebendaselbst, Bd. II, pag. 216.

[6]) Perkin, Chemical News, 1861, pag. 351.

Jodamyl auf 130°, oder durch vierstündiges Erhitzen auf 115° bis 120° einer Mischung von 2 Theilen reinem Phenol, 1 Theil konzentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Jodamyl (Monnet); 5) durch Erhitzen von Jod, Carbolsäure und Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure u. s. w. (Perkin und Duppo).

Ueber die Formel der Rosolsäure herrschen verschiedene Ansichten. Smith und Jourdin nehmen für dieselbe die Formel $C_{12} H_{12} O_3$ an, Dusart $C_{12} H_{12} O_4$ oder $C_6 H_6 O_2$, Müller[1]) $C_{23} H_{22} O_4$. —

H. Caro[2]) und Wanklyn haben gefunden, daß die Rosolsäure aus dem Rosanilin auf die nämliche Weise erhalten werden kann, wie Carbolsäure aus dem Anilin. Diese Beobachtung deutet auf das Bestehen eines gemeinsamen Kohlenwasserstoffs in der Rosolsäure und dem Rosanilin und zeigt, daß die farbenerzeugende Säure und die farbenerzeugende Base Glieder ein und derselben natürlichen Familie sind. Hierbei ergab sich, daß, wie zur Bildung von Rosanilin ein Gemenge von Anilin und Toluidin erforderlich ist, so auch die Rosolsäure nur durch Oxydation eines Gemisches aus Phenyl- und Cressylalkohol dargestellt werden kann; oxydirt man reinen Phenyl- oder reinen Cressylalkohol, so erhält man keine Rosolsäure.

Da aber aus dem Phenol durch Erhitzen mit Jodamyl oder Jodoform Rosolsäure sich bildet, wie auch aus dem Anilin bei Einwirkung von Jodoform oder Jodamyl Rosanilin entsteht, so scheint hieraus hervorzugehen, daß die Rosolsäure und das Rosanilin Kohlenstoff aus der fetten und aromatischen Reihe enthalten, weshalb zu ihrer Bildung die Gegenwart je einer Substanz aus der fetten und aus der aromatischen Reihe erforderlich ist, mag diese Verbindung Cressol oder Toluidin sein, welche nach den Untersuchungen von Tollens und Fittig Methyl enthalten, oder mag sie ein einfacheres Glied der Fettkörpergruppe, wie Oxalsäure oder Jodoform sein.

Die folgende Gleichung möge diese Bildung von Rosolsäure und Rosanilin veranschaulichen und gleichzeitig den Parallelismus zeigen, der zwischen diesen Bildungen besteht:

---

[1]) The Quarterly Journal of the chemical Society, Bd. XI, pag. 1. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CL, pag. 298. — Chemisches Centralblatt, 1858, pag. 723. — Polytechn. Notizblatt, 1858, pag. 345.

[2]) Chem. News, 1866, pag. 37. — Philosoph. Magazine, 1866, Bd. XXXII, pag. 126. — Zeitschrift für Chemie, 1866, pag. 563. — Chemisches Centralbl., 1866, pag. 683.

Anilin		Toluidin		Rosanilin
C_6H_7N	$+$	$2(C_7H_9N)$	$=$	$C_{20}H_{19}N_3 + 6H$
$C_6H_5(H_2N)$	$+$	$2[C_6H_4(CH_3)(H_2N)]$	$=$	$C_{20}H_{19}N_3 + 6H$
$3[C_6H_5(H_2N)]$	$+$	$2C$	$=$	$C_{20}H_{19}N_3 + 2H$
Phenol		**Cressol**		**Rosolsäure**
C_6H_6O	$+$	$2(C_7H_8O)$	$=$	$C_{20}H_{16}O_3 + 6H$
$C_6H_5(HO)$	$+$	$2[C_6H_4(CH_3)(HO)]$	$=$	$C_{20}H_{16}O_3 + 6H$
$3[C_6H_5(HO)]$	$+$	$2C$	$=$	$C_{20}H_{16}O_3 + 2H$

Die reine Rosolsäure erhält man beim Kochen mit Wasser als eine dunkelgrüne, kantharidenglänzende, amorphe Substanz. Das Pulver derselben ist orangeroth und nimmt beim Reiben mit einem harten Körper ein sehr schönes goldfarbenes Aussehn an. In dünnen Schichten ist sie durchsichtig und zeigt alsdann eine schöne rothe oder dunkelorangerothe Farbe. Aus einer alkoholischen oder essigsauren Lösung wird sie vom Wasser in Gestalt orangerother Flocken gefällt, welche dem basisch chromsauren Blei ähnlich sind. Bei etwa 60° bäckt sie zusammen, in kochendem Wasser schmilzt sie zu einer dunkelgrünen, fast schwarzen Flüssigkeit. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, Phenol, Essigsäure und in konzentrirter Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure, aus welchen Lösungen sie in Flocken gefällt wird.

In reinem Wasser ist die Säure nur sehr wenig löslich, dagegen löst sie sich in Wasser, welches ein Alkalicarbonat enthält, ohne indessen Kohlensäure auszuscheiden. Mit den Alkalien und den alkalischen Erden bildet sie lösliche Verbindungen, welche in Lösung eine schön kirschrothe Farbe zeigen. Die rosolsauren Alkalien geben mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge. Mit Thonerde bildet die Rosolsäure keinen Lack.

Schweflige Säure ist ohne Einwirkung auf Rosolsäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert sie Phenylsäure unter Zurücklassung eines kohlehaltigen Rückstandes. Bei der Behandlung mit Salpetersäure erhält man Pikrinsäure.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, diese Substanz zum Färben von Geweben benutzen zu können, trotz aller Versuche, welche man in dieser Absicht angestellt hat. Persoz (Sohn) und Arnaudon haben auf Wolle und Seide, welche mit Alaun mordancirt waren, eine schöne orangegelbe Farbe erhalten, welche in einem Bade von Barytwasser in Kirschroth übergeht; allein diese Farbe verändert sich allmälig an der Luft. — Man hat auch das rosolsaure Magnesium mittelst Albumin auf Musselin befestigt. Dieses Salz gehört zu den beständigsten rosolsauren Salzen.

Persoz hat im Jahre 1859 eine Methode entdeckt, nach welcher man aus der Phenylsäure ein mit der Rosolsäure identisches oder derselben doch wenigstens sehr nahe stehendes Produkt erhält. Das Persoz'sche Verfahren wurde bereits zwei Jahre lang in der Fabrik von Guinon, Marnas und Bonnet in Lyon ausgeführt, als es Kolbe und Schmitt von Neuem veröffentlichten.[1]) Jedenfalls waren diesen beiden genannten Chemikern die von Persoz angestellten Versuche nicht bekannt gewesen.

Man bereitet sich eine Mischung von ungefähr 3 Theilen Phenylsäure, 2 Theilen Oxalsäure und 4 Theilen Schwefelsäure und erhitzt das Ganze vier bis fünf Stunden lang in einer Retorte bei einer mäßigen Temperatur (140°). Während der Dauer der Reaktion findet in Folge der Zersetzung der Oxalsäure eine mehr oder minder beträchtliche Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd statt. Die Masse verdickt sich und wird braunroth. Wenn die Reaktion beendet ist, was man leicht daran erkennen kann, daß man von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe einen Tropfen der Mischung herausnimmt und ihn in Ammoniakwasser abtropfen läßt, nimmt man die Schale vom Feuer und gießt den Inhalt in kaltes Wasser, um den größeren Theil der überschüssigen Schwefelsäure so wie der gebildeten Phenylschwefelsäure abzuscheiden; das Präparat wird durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser gereinigt. Man erhält so eine weiche Masse von kanthanridengrünem Reflex, die beim Trocknen fest und spröde wird. Die Ausbeute hängt von der mehr oder weniger schnellen Einwirkung ab, welche bei der Darstellung stattfindet.

Kolbe und Schmitt haben den so dargestellten Körper analysirt und Zahlen gefunden, aus denen sich die Formel C_5H_4O oder $C_{10}H_8O_2$ berechnen läßt. Alle diese Angaben bedürfen indessen, wie die für die Rosolsäure, noch genauerer Untersuchungen.

Persoz[2]) hat folgende zwei gefärbte Derivate der Rosolsäure dargestellt, welche eine gewisse Wichtigkeit in der Industrie erlangt haben.

Päonin oder Corallin. — Mit diesen Namen bezeichnet man das Produkt, welches sich beim Erhitzen der Rosolsäure mit Ammoniak in geschlossenen Gefäßen bildet. Dem Anschein nach ist

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXIX, pag. 169. — Jahrbuch für Pharmacie, Bd. XVI, pag. 159. — Polyt. Notizblatt, 1861, pag. 331.

[2]) Guinon, Marnas und Bonnet, Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLXXII, pag. 390. — Polytechn. Centralblatt, 1863. pag. 351.



diese Verbindung ein Amid oder vielmehr eine Amidsäure, da sie die Rolle einer Säure spielt. Der Name Päonin, welchen man dieser Verbindung gegeben hat, soll die große Aehnlichkeit der Farbe mit der der Päonien andeuten.

Zur Darstellung des Päonins bringt man in ein Gefäß, welches einen sehr starken Druck aushalten kann, 1 Theil Rosolsäure und ungefähr 3 Theile Ammoniak, wie es im Handel vorkommt, und erhitzt die Mischung 3 Stunden lang in einem Oelbade bei einer Temperatur, welche 150° nicht übersteigen darf. Die nach dem Erkalten aus dem Apparat genommene Masse bildet eine dicke Flüssigkeit mit goldartigem carmoisinrothen Reflex von sehr großer Schönheit; durch Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure wird der neue Farbstoff gefällt.

Bei einer guten Darstellung besitzt das Päonin folgende Eigenschaften: es ist fast unlöslich in Wasser, löst sich leicht mit rother Farbe in Alkohol auf, und diese Farbe verändert sich nicht unter dem Einfluß von Säuren. Die alkalischen Lösungen halten sich nicht an der Luft, sondern nehmen eine braune Farbe an.

Das Päonin ist fast gar nicht in der Technik verwendet worden, da die Rosolsäure auf vortheilhaftere Weise zur Darstellung des bald darauf entdeckten **Azulins** zu verwerthen ist.

Azulin. — Diese Substanz, deren Farbe sehr an die einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Kupfer oder des Ultramarins erinnert, ist das Produkt der Einwirkung von Anilin auf Rosolsäure oder Päonin.

Um das Azulin darzustellen, erhitzt man eine Mischung von 5 Theilen Rosolsäure mit 6 bis 8 Theilen Anilin bei einer 180° naheliegenden Temperatur; nach einigen Stunden ist die Operation beendet. Der Farbstoff, mit mehreren Lösungsmitteln von dem überschüssigem Anilin und einem rothen Farbstoff befreit, bildet eine Masse mit röthlich goldigem Reflex. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether jedoch löslich. Den kaustischen Alkalien ertheilt er eine röthlich violette Farbe; in konzentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothbrauner Farbe auf, aus welcher Lösung er durch Wasser unverändert gefällt wird. Eine eigenthümliche Veränderung erleidet das Azulin, wie das Bleu de Lyon, wenn man seine Lösung in konzentrirter Schwefelsäure einige Stunden lang erhitzt; er wird alsdann nicht mehr durch Wasser, sondern nur durch Alkalisalze gefällt.

Der Mehrzahl seiner chemischen und physikalischen Merkmale nach kann das Azulin mit dem Bleu de Lyon verwechselt werden, ist aber von demselben doch wesentlich durch seine Zusammensetzung

verschieden. Nach de Laire enthält das Azulin eine sehr geringe und stets veränderliche Menge Stickstoff, während der Stickstoffgehalt des Bleu de Lyon beträchtlich größer und konstant ist. Aus den Analysen von Willm [1]) leitet sich die Formel $C_{12} H_{11} NO_2$ ab, die aber noch der Bestätigung bedarf.

Das Naphtylamin, das Toluidin und die übrigen Alkaloide geben gleichfalls zur Bildung von blauen Farben Veranlassung, wenn man dieselben mit Rosolsäure oder Päonin erhitzt.

Anwendung der Rosolsäure, des Corallins und Azulins zum Färben und Drucken.

Die Rosolsäure findet zum Färben von Gewebsfasern keine Anwendung. Nach Persoz und Arnaudon giebt sie auf Wolle und Seide, welche mit Alaun mordancirt sind, eine schön orangegelbe Farbe; bringt man die Stoffe darauf in ein 25° warmes Bad von Barytwasser, so erhält man eine sehr schön kirschrothe Farbe, die sich aber an der Luft nach und nach verändert.

Man färbt Wolle und Seide mit Corallin, indem man die Substanz in Alkohol auflöst, hierauf sofort etwas Natron hinzufügt und die alkalische Flüssigkeit in eine große Masse Wasser eingießt. Durch einen schwachen Zusatz von Weinsäure wird der Farbstoff in Freiheit gesetzt, ohne indessen gefällt zu werden, und in einem solchen Bade kann man selbst in der Kälte Wolle und Seide ausfärben. Die so erhaltenen Farben stehen in der Mitte zwischen der Cochenille und dem Fuchsin.

Auf mordancirter Baumwolle kann man auch das Corallin durch Färben befestigen. Zu diesem Zweck löst man die Masse in kaustischer Natronlauge von 12° oder in einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natrium (4 Liter Lauge auf 1 Kilogramm Farbstoff). Man befördert die Auflösung durch Erhitzen der Mischung auf 40°. Diese Flüssigkeit gießt man in 10 Liter Wasser und neutralisirt sie durch Zusatz von 4 Liter Schwefelsäure von 10° B. Der Farbstoff wird hierdurch nicht gefällt, wol aber ist er in einem solchen Zustande, daß die geringste molekulare Anziehung seine Abscheidung und seine Ablagerung auf der Faser bedingt. Das Bad färbt Wolle und Seide direkt ponceauroth. Die Baumwolle wird mit Zinn und Sumach oder Tannin präparirt; das Färben erfolgt bei 50°; man bringt sie in die warme Lösung und läßt sie 1½ Stunden lang darin. Zu einer dunklen

[1]) Schweizerische polytechn. Zeitschrift, 1862, pag. 70. — Polyt. Centralbl., 1862, pag. 333.

Nüance gebraucht man 500 Gramm Corallin per Stück. Die Farbe ist beim Dämpfen und Waschen haltbar, verändert sich jedoch durch Seife, Alkalien und das Licht sehr schnell; durch Ammoniak nimmt sie eine carminrothe, allein sehr unbeständige Färbung an.

Das durch Wasser aus seinen essigsauren Lösungen gefällte Corallin bildet, wenn es bei einer Temperatur getrocknet wird, die seinen Schmelzpunkt nicht überschreiten darf, ein schönes ponceaurothes Pulver, das in diesem Zustande mit Albumin aufgedruckt werden kann. Man benutzt zu diesem Zweck seit einiger Zeit zu Mühlhausen eine Art Corallinlack, der nichts anders ist als eine innige Mischung dieses Pulvers mit Zinkoxyd oder kohlensaurem Calcium.

Corallingelb oder gelbes Corallin ist ein Präparat, das sich vom rothen Corallin nur durch einen mehr orangefarbenen Ton unterscheidet und wahrscheinlich auf ähnliche Weise mit einer geringen Modifikation dargestellt wird. Auf Wolle und Seide giebt es sehr lebhafte orangefarbene Nüancen. Man verfährt folgendermaßen: 2,500 Kilogramm gelbes Corallin werden in 10 Liter 60° warmer kaustischer Natronlauge von 10° B. aufgelöst. Man gießt die Flüssigkeit in 100 Liter Wasser, erhitzt von Neuem und setzt nach dem völligen Auflösen 1 Liter Zinnchlorid von 55° B. mit 5 Liter Wasser verdünnt hinzu. Man filtrirt und erhält so 20 Liter eines sehr lebhaften orangefarbenen Lacks. Man nimmt:

10 Liter von diesem nicht ausgewaschenen und halbflüssigen Lack,
2 Kilogramm pulverisirtes Gummi,
350 Gramm Oxalsäure.

Man erhitzt so lange, bis das Gummi und die Säure aufgelöst sind, schlägt durch ein Sieb und druckt auf Wolle; nach Verlauf von 12 Stunden dämpft man 40 Minuten lang.

Um Wolle und Seide mit Azulin zu färben, löst man den Farbstoff in Alkohol auf und gießt die blaue Flüssigkeit in angesäuertes Wasser. Wolle und Seide in diesem Bade durchgenommen, beladen sich mit dem in Wasser suspendirten Farbstoff. Durch allmälige Temperaturerhöhung wird die Farbe dauernd auf den Geweben befestigt.

2. Zeugprobe: Corallin auf Baumwolle.

Farbstoff aus dem Phenol, von Fol dargestellt.

Friedrich Fol[1]) stellt aus dem Phenol eine Säure von gelber Farbe dar, deren Salze roth sind. Man erhitzt zu diesem Zweck

[1]) Répertoire de chimie appliquée, Bd. IV, pag. 179. — Polytechn. Centralblatt, 1862, pag. 1166.



eine Mischung von 5 Kilogramm Phenylsäure und 3 Kilogramm getrockneter und fein gepulverter Arsensäure 12 Stunden lang in einem eisernen Kessel auf 100°, indem man sie dabei oft mit einem Eisenspatel umrührt. Die Färbung erscheint schon nach Verlauf von 2 Stunden und nimmt nach und nach in dem Maße, als Wasserdämpfe entweichen und die Masse sich verdickt, an Intensität zu. Nach 12 Stunden steigert man die Temperatur auf 125° und erhält die Masse noch 6 Stunden lang bei dieser Temperatur; sie bläht sich dabei erst auf, sinkt aber nachher wieder zusammen und bildet eine teigartige Masse. Man fügt nun 10 Kilogramm käufliche Essigsäure von 7° hinzu, indem man die Auflösung durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Die mit Wasser verdünnte, sehr dunkel gefärbte Flüssigkeit wird durch ein Tuch filtrirt und mit Kochsalz versetzt, wodurch der Farbstoff in Flocken niedergeschlagen wird. Zu seiner Reinigung löst man ihn noch einmal in Wasser auf und fällt ihn abermals mit Kochsalz.

Der Niederschlag wird mit dem doppelten Gewicht frisch gefälltem kohlensauren Barium gekocht, wodurch man ein lösliches Bariumsalz erhält, aus dem man mit Schwefelsäure die reine Säure abscheiden kann. Nach dem Trocknen bildet sie braunrothe, lebhaft glänzende Blättchen. Sie ist schon in kaltem Wasser in ziemlicher Menge mit goldgelber Farbe löslich. In kochendem Wasser löst sie sich noch weit leichter und scheidet sich beim Erkalten in braunrothen Täfelchen ab; auch in Alkohol, Aether und Holzgeist ist sie löslich, unlöslich jedoch in Benzol.

Kalte konzentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung auf. — Kaustische oder kohlensaure alkalische Erden liefern röthlich gefärbte Salze, welche Wolle und Seide vom dunkelsten Roth bis zum zartesten Hellroth färben können. Die so erhaltenen Farben sind in Seifenlaugen haltbar. Die Säure selbst giebt eine gelbe Färbung, welche in einem alkalischen Bade sich in Roth verändert. Nach dem Entdecker ist diese Substanz keine Rosolsäure, sondern ein Oxydationsprodukt der Phenylsäure.

Phenylbraun (Phénicienne).

Im Jahre 1863 hat J. Roth einen braunen Farbstoff aus der Phenylsäure entdeckt und im Großen dargestellt, welchem er den Namen Phenylbraun gegeben hat.[1])

[1]) Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLXXV, pag. 304. — Schweizer. polytechn. Zeitschrift, 1865, pag. 101. — Polytechn. Centralbl., 1865, pag. 718.

Man erhält diesen Farbstoff durch Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Phenylsäure. Sobald diese Säuren mit einander in Berührung kommen, tritt eine ungemein heftige Reaktion ein, indem sich gleichzeitig eine beträchtliche Menge von rothen Dämpfen von salpetriger Säure entwickelt. Man fügt die Salpeterschwefelsäure nach und nach so lange hinzu, bis die Reaktion beendet ist. 1 Kilogramm krystallisirte Phenylsäure erfordert ungefähr 12 Kilogramm konzentrirte Salpeterschwefelsäure; die Operation muß hierbei so geleitet werden, daß die Masse sich nicht zu stark erhitzt. Nach der Behandlung mit Säure ist die Operation beendet. Die Mischung wird in eine große Menge Wasser gebracht, wobei sich sofort ein reichlicher Niederschlag bildet, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird. Diese Masse bildet den neuen Farbstoff. Das Auswaschen ist indessen eine sehr langwierige Operation und erfordert mehrere Tage, um den letzten Säurerest zu entziehen.

Der Farbstoff ist ein braunes amorphes, sehr zartes Pulver, das in Wasser wenig löslich ist, jedoch in Aether, Alkohol und Essigsäure sich leicht auflöst; auch in Alkalien und Kalk ist es löslich. Die Lösungsfähigkeit dieser Stoffe wird noch vergrößert, wenn man vorher krystallisirte Weinsteinsäure hinzusetzt. Die alkalischen Lösungen besitzen eine schöne bläulichviolette Nüance, welche der geringste Ueberschuß an Säure in Braun verwandelt.

Bei wenig erhöhter Temperatur schmilzt das Phenylbraun, indem es schwarz wird, und verhält sich in diesem Falle wie ein wirkliches Harz. Nach Roth besteht es aus einem Gemisch von zwei Farbstoffen, einem gelben und einem schwarzen, welche die gleichen färbenden Eigenschaften besitzen.

Diese Substanz ist deshalb interessant, weil sie unter allen aus dem Theer gewonnenen Farbstoffen die verschiedensten und ächtesten Nüancen bildet; sie widersteht der Einwirkung des Sonnenlichtes und selbst des Chlorkalks. Wie die Anilinfarbstoffe, färbt sie Wolle und Seide ohne Hilfe irgend eines Beizmittels; die Nüancen, die sie erzeugt, sind die des sogenannten Havannahbraun, indessen übertreffen sie hinsichtlich ihrer Reinheit und ihres Glanzes die analogen Nüancen, welche Gemische von Farbholzextrakten und Orseille liefern. Dollfus[1])

— Polyt. Notizblatt, 1865, pag. 209. — Chemisches Centralbl., 1865, pag. 719 und 805. — Deutsche Industrie-Zeitung, 1865, pag. 74. — Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, 1864, pag. 499. — Bulletins de la société chimique de Paris, 1865, Bd. I, pag. 226.

[1]) Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd. XXXIV, pag. 500.

ist der Ansicht, daß wegen dieser Vortheile der Farbstoff eine ziemliche Bedeutung und mannichfache Verwendung in der Wollen- und Seidenfärberei finden wird. Das Phenylbraun zeigt gewisse Analogien mit dem Farbstoff des Catechu, indem die oxydirenden Metallsalze seinen Ton beträchtlich erhöhen. Durch Eintauchen in ein Bad von saurem chromsauren Kalium oder chromsaurem mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfer geht die gelbbraune Farbe der mit diesem Farbstoff gefärbten Wolle oder Seide in Granatroth über; salpetersaures Kupfer hat eine ähnliche Wirkung, wenngleich in schwächerem Grade. Ein gleiches Resultat erhält man, wenn man das oxydirende Metallsalz direkt dem Farbebade hinzusetzt, was sogar noch vorzuziehen ist, da man die beabsichtigten Farbtöne alsdann mehr in seiner Gewalt hat. Die durch das Phenylbraun auf Wolle und Seide erhaltenen Nüancen gehen vom dunklen Granatbraun bis zum hellen Rostgelb, je nach der Stärke des Bades und den angewendeten Oxydationsmitteln.

Die mit zinnsaurem Natrium und mit Tannin mordancirten Baumwollengewebe absorbiren ebenfalls mit großer Leichtigkeit das Phenylbraun und erhalten durch eine heiße Passage in einem Bade von chromsaurem Kalium eine dunkle Holzfarbe; in letzterem Falle wird indessen der Farbenton durch Alkalien in Blau umgeändert, und der Farbstoff wird selbst durch Seifen leicht abgezogen, was bei Seiden- und Wollengeweben nicht geschieht, da hier eine viel entschiedenere Verwandtschaft zum Farbstoff vorhanden ist.

Die zahlreichen von Dollfus sowol auf Baumwolle wie auf Seide und Wolle angestellten Druckversuche haben keine völlig genügenden Resultate ergeben. Der in Essigsäure aufgelöste, mit Gummi verdickte und mit oxydirenden Metallsalzen, wie salpetersaures Kupfer, chromsaures Kalium und Weinsäure, rothes Blutlaugensalz und kaustische Natronlauge versetzte Farbstoff wird durch Einwirkung des Dampfes reduzirt und geht von der anfänglich granatrothen oder lebhaft kastanienbraunen Farbe beim Dämpfen ins Gelblichbraune über; allerdings stellt eine heiße Passage in chromsaurem Kalium die granatrothe Farbe wieder her, aber das Weiß färbt sich alsdann braun.

Seidene oder wollene Gewebe mit Phenylbraun gefärbt, verlieren ebenfalls beim Dämpfen ihre völlige Lebhaftigkeit.

Phenylbraun auf Baumwolle aufgedruckt, gedämpft und durch ein Bad von chromsaurem Kalium genommen, liefert eine dunkelgranatrothe Farbe, welche durch Alkalien in Blau umgeändert wird. Derselbe Fall tritt bei den Farben ein, die unter Zusatz von salpetersaurem Kupfer oder einer Mischung von chlorsaurem Kalium und Weinsäure auf Baumwolle hergestellt werden.

Als Druckfarbe kann das Phenylbraun, mit chlorsaurem Kalium und Weinsäure versetzt, zum Koloriren von halbwollenen Geweben angewendet werden. Man erhält hierdurch gleichmäßige Holzfarben, wo Baumwolle und Wolle dieselbe Nüance besitzen; dieses Resultat ist indeß nach den gewöhnlich angewendeten Methoden schwer zu erreichen.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf unreines Phenol bei einer Temperatur von ungefähr 200° hat Breitenlohner blaue, grüne und rothe Farbstoffe erhalten, die er jedoch wenig untersucht hat, und über deren Natur man nicht völlig im Klaren ist.[1]) Berthelot hat gezeigt, daß die Phenylsäure, mit Ammoniak vermischt, unter dem Einfluß von Chlorkalk eine blaue Färbung annimmt, die sich beim Sättigen mit einer Säure in Violet und Roth verwandelt.

Zweites Kapitel.

Naphtalin und die daraus entstehenden Farbstoffe.

Das Naphtalin ist ein Körper, der jedenfalls in kürzerer oder längerer Zeit eine größere Rolle als bisher in der Industrie spielen wird. Alles deutet darauf hin, daß die Zeit kommen wird, wo dieser Kohlenwasserstoff, der in ungeheurer Menge mit der größten Leichtigkeit zu beschaffen und so leicht zu reinigen ist, einen wichtigen Platz unter den in der Farbentechnik verwendeten Materialien einnimmt. Allerdings besitzen die aus dem Naphtalin bis jetzt dargestellten Farbstoffe noch nicht den Grad der Aechtheit und den Glanz, welchen man gegenwärtig von den Farben verlangt, indeß wird es doch durch immer und immer wiederholte und modifizirte Versuche den Chemikern möglich werden, sie für die Industrie verwendbar zu machen. Wenngleich die frühere Annahme, daß das Alizarin — der Farbstoff des Krapps — sich möglicherweise aus dem Naphtalin auf synthetischem Wege darstellen lasse, nach den erst neuerdings veröffentlichten Arbeiten von Liebermann und Graebe, auf welche wir später ausführlicher zurückkommen werden, sich als irrig erwiesen hat, also eine Verwendbarkeit dieses Kohlenwasserstoffs nach dieser Richtung hin ausgeschlossen

[1]) Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLXI, pag. 150.

ist, so haben doch bereits die Gebrüder Depouilly einen Weg gefunden, das Naphtalin nach einer andern Seite hin nutzbar zu machen. Es ist diesen Chemikern nämlich gelungen, durch Spaltung der durch Oxydation aus dem Naphtalin entstehenden Phtalsäure Benzoesäure zu erhalten und auch fabrikmäßig darzustellen.

Diese wichtigen, durch die Chemie theils in Aussicht gestellten, theils bereits wirklich erlangten Entdeckungen verleihen der Naphtalingruppe eine so bedeutende Wichtigkeit, daß wir dieselbe in einem Werke über Farbstoffe wol nicht mit Stillschweigen übergehen dürfen.

Das Naphtalin.

Das Naphtalin, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{10} H_8$ ausgedrückt wird, wurde im Jahre 1820 von Garden entdeckt und ist das am häufigsten bei der in hoher Temperatur erfolgenden Zersetzung einer großen Anzahl von organischen Substanzen auftretende Produkt. Man findet deshalb das Naphtalin im Theer, welcher sich bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, der Harze und thierischer Substanzen bildet; ferner auch, wenn man die Dämpfe von Essigsäure, Aceton, Aether, Alkohol, Aethylen u. s. w. durch eine glühende Röhre leitet (Saussure[1]), Magnus[2])). Berthelot[3]) erhielt Naphtalin, als er ein trocknes Gemenge von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühendes Kupfer leitete oder Wasser in der Rothglühhitze auf den Chlorkohlenstoff $C_{10} Cl_{10}$ wirken ließ. In großer Menge erhält man ferner das Naphtalin, wenn man Theer durch glühende Röhren leitet (Reichenbach[4])), und zwar ist der Steinkohlentheer aus den Gasanstalten bedeutend reicher als der Holztheer. Erhitzt man Holz so stark, daß sich Leuchtgas bildet, so erhält man einen sehr naphtalinhaltigen Theer; ein gleicher Fall tritt ein, wenn man Steinkohlentheer zur Darstellung des Gases benutzt (Kidd). Die bei dieser Gelegenheit kondensirte Flüssigkeit liefert $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts an reinem Naphtalin.

Der Steinkohlentheer, wie ihn die Gasanstalten liefern, ist selbstverständlich wol das am billigsten zu beschaffende Material für die Darstellung des Naphtalins. Da der Absatz dieses Produkts augenblicklich nur gering ist, so hat man sich auch noch nicht damit beschäftigt, durch geeignete Vorkehrungen die Ausbeute desselben zu vergrößern.

[1]) 1807. Gehlens' Journal, Bd. IV, pag. 69.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXXVIII, pag. 349.

[3]) Ebendaselbst, Bd. LXXXI, pag. 108.

[4]) Schweigger's Journal, Bd. LXI, pag. 175, Bd. LXVIII, pag. 223.

Bei der Rektifikation des Steinkohlentheers geht das Naphtalin nach den sogenannten leichten Oelen über; das zwischen 170° bis 190° übergehende Produkt gesteht beim Abkühlen zu einer butterartigen Masse. Die Abscheidung des Naphtalins erfolgt leichter, wenn der Steinkohlentheer einige Zeit der Luft ausgesetzt oder mit Chlor behandelt war.

Aus der butterartigen Masse werden die flüssigen Theile durch starken Druck ausgepreßt und das rohe Naphtalin durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heißem Alkohol gereinigt. Man kann das Naphtalin aus dem Rohprodukt auch durch Sublimation rein darstellen. Letztere Operation wird im Kleinen so ausgeführt, daß man das rohe Naphtalin in einer mit Filtrirpapier oder einem engen Drahtnetz bedeckten Porzellanschale, über welche man eine Art Helm von steifem Papier gestülpt hat, auf einem Sandbade erhitzt, nach einigen Stunden erkalten läßt, das sublimirte weiße Naphtalin herausnimmt, die Schale abermals mit Papier bedeckt und das Erhitzen noch einige Male wiederholt. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher das Naphtalin beim Sublimiren krystallisirt, kann selbstverständlich das Verfahren hierbei auf die mannichfachste Weise abgeändert werden.

Im Großen kann man Apparate anwenden, die nach denselben Prinzipien, wie die zur Reinigung des Schwefels angewendeten, konstruirt sind.

Um ein von fremden Substanzen völlig freies Naphtalin zu erhalten, ist es indessen vorzuziehen, es aus Alkohol und Aether umzukrystallisiren.

Das sublimirte Naphtalin bildet dünne, glänzende, farblose rhombische Täfelchen, das aus ätherischer Lösung bei freiwilligem Verdunsten sich absetzende häufig große, gut ausgebildete Säulen; es schmilzt bei 79,2° und siedet bei 218°, sublimirt indessen schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei 18° ist sein spezifisches Gewicht = 1,153. Es besitzt einen eigenthümlichen aromatischen, theerähnlichen Geruch und einen anfänglich schwachen, später scharfen und brennenden Geschmack. Es löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in heißem Wasser, sehr leicht jedoch in kochendem Weingeist, Aether, Benzol, in den flüchtigen und fetten Oelen, so wie in Eisessigsäure. Von den Wasserdämpfen wird es mit fortgerissen.

Derivate des Naphtalins.

Das Naphtalin ist der Ausgangspunkt für eine große Anzahl von Verbindungen, in denen es bald die Rolle einer Wasserstoff-

verbindung des Radikals Naphtyl $C_{10}H_7$, Naphtalin = Naphtylwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}$ vertritt, d. h. zu demselben in eben dem Verwandtschaftsverhältniß steht, wie das Benzol (Phenylwasserstoff) zur Phenylsäure (Phenyloxydhydrat) und zum Anilin (eine Stickstoffverbindung von Phenyl und Wasserstoff). Derartige Verbindungen sind der erst vor Kurzem dargestellte Naphtylalkohol, das Naphtylamin und das Nitronaphtalin.

Die nachfolgenden Formeln mögen dazu dienen, diese Analogien noch deutlicher zu veranschaulichen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Benzol}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Phenylalkohol}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NO_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Nitrobenzol}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Naphtalin}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Naphtylalkohol}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Naphtylamin}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\NO_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Nitronaphtalin}}$$

Wie leicht ersichtlich, sind beide Reihen mit Ausnahme der Radikale vollständig gleich und analog; ebenso sind auch die Reaktionen, durch welche man die eine Verbindung aus der anderen darstellen kann, absolut gleich:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Benzol}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NO_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Nitrobenzol}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Naphtalin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\NO_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Nitronaphtalin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NO_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Nitrobenzol}} + \underbrace{H_6}_{\text{Wasserstoff}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\NO_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Nitronaphtalin}} + \underbrace{H_6}_{\text{Wasserstoff}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Naphtylamin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Wasser}}$$

Andrerseits scheint das Naphtalin auch als vielatomiges Radikal auftreten zu können, wie dies übrigens auch das Benzol thut; so vereinigt es sich direkt mit 2 und 4 Atomen Chlor, ebenso wie sich das Benzol mit 6 Atomen Chlor vereinigt.

Wollen wir diese Beziehungen noch weiter ausdehnen, so werden wir sehen, daß das Naphtylamin unter denselben Umständen wie das Anilin, und zwar hauptsächlich unter dem Einfluß oxydirender Agentien Farbstoffe zu erzeugen im Stande ist.

Da das Naphtalinmolekül nicht so einfach ist, als das Benzolmolekül, so läßt sich leicht voraussehen, daß wir bei dem Naphtalin eigenthümliche Erscheinungen und Reaktionen beobachten werden, von denen wir keine analogen Fälle in der Phenylgruppe aufzuweisen haben. Diese Voraussetzungen sind auch durch Versuche bestätigt worden.

Nitronaphtaline.

Unter dem mehr oder minder energischen und fortgesetzten Einfluß der Salpetersäure kann das Naphtalin vier Nitroderivate liefern; nämlich das Mononitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$; das Binitronaphtalin $C_{10}H_6(NO_2)_2$; das Trinitronaphtalin $C_{10}H_5(NO_2)_3$ und das Quadrinitronaphatalin $C_{10}H_4(NO_2)_4$.

Nur die beiden ersteren sind für uns von Interesse.

Mononitronaphtalin. — Man kann diesen Körper leicht auf folgende Weise darstellen [1]): Man bringt in einen Ballon von 8 Liter Inhalt 1 Kilogramm rohes Naphtalin und 6 Kilogramm rohe Salpetersäure und erhitzt das Gemisch in einem Wasserbade. Das Naphtalin schmilzt und bildet an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht; der Ballon wird von Zeit zu Zeit umgeschüttelt, wobei unter Entwicklung einiger Dämpfe von salpetriger Säure die Nitrirung erfolgt. Die saure Flüssigkeit dekantirt man sofort von dem zu Boden gesunkenen Oel und gießt die ölige Masse in eine Schale, in der man sie lebhaft umrührt, um das Nitronaphtalin beim Erstarren in möglichster Vertheilung zu erhalten. Man wäscht es hierauf mit großen Mengen Wasser aus, um die letzten Spuren der Säure zu entfernen, schmilzt es und setzt es nach dem Erkalten einem starken Druck aus, um ein röthliches Oel daraus abzuscheiden. Die so erhaltene gelbe Masse stellt das Mononitronaphtalin in ziemlich reinem Zustande dar, welches zur Darstellung von Naphtylamin vollständig geeignet

---

[1]) Laurent'sches Verfahren, von Roussin modifizirt, Comptes rendus, Bd. LII. — Marignac, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXVIII, pag. 1. — Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Bd. IV, pag. 298. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLX, pag. 221. — Polyt. Centralbl., 1861, pag. 944. — Polytechn. Notizblatt, 1861, pag. 217.

ist. Aus einer kochenden alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung in langen, schönen, glänzenden gelblichen Nadeln aus, welche völlig rein sind. Die abgegossene Säure enthält verschiedene Produkte, besonders aber weißes Binitronaphtalin, das öfters beim Erkalten herauskrystallisirt.

Man kann das Nitronaphtalin auch in der Kälte durch Einwirkung von konzentrirter oder gewöhnlicher Salpetersäure auf das Naphtalin darstellen, das man jedoch mit einem Spatel umrühren und vertheilen muß. Nimmt man 1 Theil Naphtalin auf 5 bis 6 Theile Salpetersäure von 1,33 spezifischem Gewicht, so ist die Umwandlung nach Verlauf von 8 Tagen vor sich gegangen, und man hat hierbei noch den Vortheil, daß man die Bildung des rothen Oeles vermeidet, welches stets das in der Wärme dargestellte Nitronaphtalin begleitet.

Das Nitronaphtalin krystallisirt in langen, spröden Nadeln, bisweilen auch in großen, gut ausgebildeten sechsseitigen Säulen, ist hellgelb, schmilzt bei 43° und sublimirt, wenn man es nicht zu stark erhitzt, ohne Zersetzung in kleinen Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether und Steinöl. Reduktionsmittel, welche im Stande sind, Wasserstoff im status nascens zu liefern, wie Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff, eine Mischung von Eisenfeilspänen und Essigsäure, Salzsäure und Zinn, Eisen und Schwefelsäure, verwandeln es nach der oben angegebenen Gleichung in Naphtylamin; schwefligsaures Ammonium verwandelt es in zwei isomere Säuren, die Thionaphtamsäure und die Naphtionsäure ($C_{10}H_9NSO_3$).

Durch kochende Salpetersäure geht das Nitronaphtalin in Binitro- und Trinitronaphtalin über.

Mit überschüssiger Schwefelsäure erhält man beim Kochen einen braunen Farbstoff von sehr intensiver Farbe, welcher in Wasser löslich ist und durch Kalk nicht gefällt wird; gleichzeitig entwickelt sich schweflige Säure (E. Kopp).

Erhitzt man Nitronaphtalin mit Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt ist, so tritt ein Punkt ein, wo die Säure hinreichend konzentrirt ist, um einwirken zu können; die Flüssigkeit nimmt dann eine schön rothbraune Färbung an, und es bildet sich ein Niederschlag in Gestalt eines schwarzen, humusähnlichen Pulvers; dieses ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löslich jedoch mit blaßrother Farbe in konzentrirter Schwefelsäure, aus welcher Lösung es durch Wasser wieder niedergeschlagen wird. Bei den Analysen resultirten

Zahlenwerthe, welche der Formel $C_{10} H_4 O_4$ entsprechen und dieselben sind, wie die der rothen Körper Roussin's (Naphtazarin). Der sich gleichzeitig bildende rothe Farbstoff scheint Naphtazarin zu sein, das auf Kosten des Binitronaphtalins entsteht. Die schwefelsäurehaltige Mutterlauge enthält schwefelsaures Ammonium. Wenn man bei stärkerem Druck arbeitet, so erlangt man mit einer verdünnteren Schwefelsäure dieselben Resultate, vorausgesetzt, daß die Temperatur hinreichend gesteigert wurde.

Leitet man einen Strom von Luft oder Sauerstoffgas durch eine in einer tubulirten Retorte befindliche Mischung von 1 Theil Nitronaphtalin, 1 Theil Kaliumhydroxyd (in möglichst wenig Wasser gelöst) und 2 Theilen gelöschtem Kalk und erhitzt die Retorte in einem Oelbade auf 140°, so nimmt die Substanz nach und nach Sauerstoff und die Elemente des Wassers auf und verwandelt sich in eine gelbe Säure, die Nitroxynaphtalinsäure. Beim Ueberleiten nimmt die Mischung eine gelbe Farbe an, welche mehr und mehr an Intensität zunimmt, während Sauerstoff absorbirt wird. Nach Verlauf von 10 bis 12 Stunden ist die Reaktion beendet. Beim Auslaugen der aus der Retorte genommenen Substanz erhält man ein röthlich gelbes Kaliumsalz, das ein beträchtliches Färbevermögen besitzt; versetzt man die Lösung mit einem schwachen Ueberschuß von Säure, so gesteht sie zu einem dicken Brei, indem sich ein schön gelbgefärbter Körper abscheidet, welcher durch Waschen mit kaltem Wasser fast ganz rein erhalten wird. [1])

Die Bildung der Nitroxynaphtalinsäure kann man sich durch folgende Gleichung vergegenwärtigen:

$$2 [C_{10} H_7 (NO_2)] + H_2 O + O = 2 [C_{10} H_6 (NO_2) O]$$

Die Salze der Nitroxynaphtalinsäure entsprechen folgender Formel:

$$C_{10} H_7 M (NO_2) O$$

Diese Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Holzgeist und Essigsäure löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in schönen gelben Nadeln; sie ist geruchlos, ihr Staub reizt jedoch zum Niesen, ihr Geschmack anfänglich erfrischend, dann bitter. Sie schmilzt bei 100° und ist nicht flüchtig. Die Nitroxynaphtalinsäure ist eine schwache

---

[1]) Dusart, Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. LII, pag. 1183, 1861. — Verhandlungen des niederöstreich. Gewerbevereins, 1859, pag. 376. — Journal für prakt. Chemie, Bd. LXXXIV, pag. 188. — Polytechn. Centralbl., 1861, pag. 1076.

Säure und bildet mit den Alkalien leicht lösliche krystallisirbare, intensiv rothgelb gefärbte Salze, welche durch die Metallsalze gefällt werden.

Durch reduzirende Körper wird die Nitroxynaphtalinsäure in eine farblose Base, das Oxynaphtylamin $C_{10}H_{10}NO$ verwandelt, über welche wir später noch sprechen werden.

Die Nitroxynaphtalinsäure verhält sich beim Färben fast ebenso wie die Pikrinsäure; sie läßt sich ohne Mordant auf Seide und Wolle verwenden und giebt den Geweben auch einen analogen Farbenton.

Naphtylamin oder Naphtalidin (Naphtalidam).[1]

$$C_{10}H_9N = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Das Naphtalidin hat man bis jetzt nur durch Reduktion des Nitronaphtalins darstellen können. Es wurde zuerst von Zinin im Jahre 1842 durch Reduktion mittelst Schwefelammonium dargestellt; bei der Fabrikation im Großen benutzt man gewöhnlich die von Béchamp oder Roussin angegebene Methode. Nach Ersterem vermischt man in einer geräumigen Retorte 2 Theile Nitronaphtalin mit 3 Theilen Eisenfeilspänen und so viel Essigsäure, daß die Mischung bedeckt ist, erwärmt bis zum Schmelzen des Nitronaphtalins und entfernt beim Eintreten der Reaktion das Feuer; sobald letztere nachgelassen hat, destillirt man das Naphtalin bei sehr starkem Feuer (über 300°) über. Man erhält auf diese Weise zwei Schichten, die obere, wässrige, enthält Essigsäure, die untere, ölige, besteht hauptsächlich aus unreinem, schwarz gefärbten Naphtylamin und enthält häufig noch ein anderes Alkali, das Phtalamin $C_8H_9NO_2$, beigemengt (Schützenberger und Willm).

Nach Béchamp und Drion schmilzt man 3 Theile Nitronaphtalin in einer großen Porzellanschale und vermischt es mit 2 Theilen reinen und möglichst fein zertheilten Eisenfeilspänen. Hierauf nimmt man die Masse vom Feuer und setzt 2 Theile käufliche konzentrirte Essigsäure hinzu. Sobald die eintretende sehr lebhafte Reaktion aufgehört hat, vermischt man die Masse mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Kalk und destillirt in einer Retorte das Naphtylamin ab.

[1] Zinin, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XLIV, pag. 283. — Piria, Bd. LXXVIII, pag. 62. — Delbos, Bd. LXIV, pag. 370. — Schiff, Bd. CI, pag. 90 und 299. — Perkin, Bd. XCVIII, pag. 236. — Béchamp, Bd. XCII, pag. 401.

Das rohe Naphtalidin wird getrocknet und in einem Wasserstoffstrom überdestillirt. Man erhält es alsdann als eine krystallinische Masse, welche aus weißen Nadeln besteht, die sich an der Luft bald violet färben (das sublimirte weniger leicht).

Das Roussin'sche Verfahren ist vortheilhafter. Man bringt in einen geräumigen Ballon 6 Theile Salzsäure und 1 Theil Nitronaphtalin und fügt so viel granulirtes Zinn hinzu, bis dieses die Oberfläche der Flüssigkeit erreicht. Die Flüssigkeit darf nicht mehr als die Hälfte des Ballons einnehmen. Man erhitzt auf einem Wasserbade. Das Nitronaphtalin verschwindet unter dem Einfluß einer lebhaften Reaktion sehr schnell, und die Flüssigkeit wird wasserklar.

Die dekantirte Flüssigkeit wird mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt und erstarrt beim Erkalten in Folge der Krystallisation des salzsauren Naphtylamins fast vollständig zu einer festen Masse. Man läßt die Krystalle auf einem Filter von starker Leinwand abtropfen, preßt dieselben aus, löst sie in kochendem Wasser wieder auf und fällt das Zinn durch Schwefelnatrium, welches man in kleinen Quantitäten hinzusetzt; beim Filtriren bleibt gleichzeitig noch eine harzartige Substanz zurück. Beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man ziemlich reine Krystalle des chlorwasserstoffsauren Salzes, die abgepreßt und getrocknet werden. Durch Destillation desselben mit gebranntem Kalk erhält man das Naphtylamin. Man darf jedoch keinen gelöschten Kalk anwenden, da sonst ein Theil des Naphtylamins sich wieder in Naphtalin verwandeln würde. Das Naphtylamin bildet feine farblose Nadeln, welche bei 50° schmelzen und bei etwa 300° ohne Zersetzung sieden; beim Aufbewahren in einem verschlossenen Gefäße sublimirt es bei geringer Temperaturerhöhung in dünnen Blättchen. Es riecht eigenthümlich unangenehm, schmeckt brennend scharf und bitter, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und reagirt nicht alkalisch.

Boettger[1]) empfiehlt folgendes Verfahren zur Darstellung von Naphtylamin: Löst man in einem Glaskolben Nitronaphtalin bei Siedhitze in der erforderlichen Menge gewöhnlichem Weingeist auf, fügt dann etwa ein gleiches Volumen gewöhnliche Chlorwasserstoffsäure und hierauf so viel Zinkblechstreifen hinzu, daß dadurch augenblicklich eine lebhafte Wasserstoffgasentwicklung eintritt, so erhält man in wenigen

[1]) Polytechn. Centralbl., 1864, pag. 266. — Dingler's polyt. Journal, Bd. CLXXIII, pag. 480. — Polytechn. Centralbl., 1864, pag. 1454. — Chem. Centralblatt, 1864, pag. 1098.

Minuten eine völlig klare Lösung, aus der sich nach der Filtration beim Erkalten in einiger Zeit das chlorwasserstoffsaure Naphtylamin in schönen, warzenförmigen Krystallen ausscheidet; wendet man anstatt der Chlorwasserstoffsäure verdünnte Schwefelsäure an, so erhält man das schwefelsaure Salz. Beide können auf die oben angeführte Weise weiter verarbeitet werden.

Das Naphtylamin verbindet sich leicht mit Säuren und giebt mit ihnen weiße, im Allgemeinen lösliche und krystallisirende Salze. An der Luft färben sie sich ziemlich schnell rothviolet, namentlich wenn sie feucht sind; diese Farbenveränderung scheint von einer Sauerstoffaufnahme herzurühren.

Oxynaphtalidin (Oxynaphtylamin) von Dusart.

Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von energischen Reduktionsmitteln auf die Nitroxynaphtalinsäure; es ist eine schwache Base, welche sich in freiem Zustande mit ungemeiner Leichtigkeit färbt. Beim Zusatz von Alkalien nimmt es eine grünlich schwarze Farbe an. Mit starken Säuren verbindet es sich zu Salzen, die häufig krystallisiren und sich an der Luft färben. Mit überschüssigem Kaliumhydroxyd erhitzt, löst es sich unter Ammoniakentwicklung auf und liefert eine intensiv grün gefärbte Flüssigkeit, aus welcher Säuren einen rothviolet gefärbten Körper fällen. Salpetrigsaure Alkalien entwickeln mit einer Lösung von neutralem salzsauren Oxynaphtylamin reichlich Stickstoff, während sich gleichzeitig farblose Krystalle ausscheiden.

Farbstoffe aus dem Naphtylamin.

Die Salze des Naphtylamins werden durch Einwirkung von oxydirenden Agentien sehr leicht verändert. Piria[1]) ließ auf die Lösungen derselben Eisenchlorid, Goldchlorid, salpetersaures Silber, saures chromsaures oder mangansaures Kalium einwirken und erhielt hierdurch zuerst einen Farbstoff, dessen Färbung je nach der Darstellungsweise bald azurblau, bald purpurfarben war; durch Einwirkung von Eisenchlorid auf eine wässrige Lösung von chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin erhielt Piria ein leichtes amorphes Pulver von dunkler Purpurfarbe, dem Orceïn ähnlich, welches er Naphtameïn genannt hat.

---

[1]) Annales de physique et de chimie, [3], Bd. XXXI, pag. 217. — Ann. der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXVIII, pag. 62.

In Wasser, den meisten Säuren und in kaustischen Alkalien ist das Naphtameïn unlöslich, wenig löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether. Die ätherische Lösung ist intensiv purpurfarben und scheidet den Farbstoff bei raschem Verdunsten als ein amorphes Pulver ab. Konzentrirte kalte Schwefelsäure löst das Naphtameïn zu einer sehr dunkel indigblau gefärbten Flüssigkeit auf, aus welcher Wasser den Farbstoff ausfällt. Es löst sich gleichfalls mit violetter Farbe in Essigsäure; die essigsaure Lösung wird durch Wasser nicht gefällt und kann deshalb zum Färben und Bedrucken genommen werden; allein die hierdurch erzielten Nüancen sind sehr mittelmäßig und zeigen wenig Lebhaftigkeit und Glanz. [1]) Die Lösung des Naphtameïns in Essigsäure wird durch die Alkalien, Alkali-, Erd- und Metallsalze, so wie durch die meisten Säuren, mit Ausnahme der Weinsäure, gefällt.

Die Zusammensetzung des Naphtameïns ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; Piria hat bei der Analyse keine übereinstimmenden Zahlen erhalten können. Schiff [2]) betrachtet es als ein Oxynaphtalidin und giebt ihm die Formel

$$C_{10}H_9NO = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} NO,$$

während Piria annimmt, daß Wasserstoff und Ammoniak austreten.

Durch desoxydirende Körper wird das Naphtameïn reduzirt, die entstehende Verbindung oxydirt sich jedoch wieder an der Luft. [3]) Versetzt man eine Lösung von chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin mit salpetrigsaurem Kalium, so entsteht unmittelbar unter Entwicklung von Stickstoffgas ein rothbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Dieser wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Weingeist oder Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein murexidähnliches, rothbraunes, grünlich metallisch glänzendes Pulver oder Krystalle zurück, das Nitrosonaphtylamin.

Das Nitrosonaphtylin wurde von Perkin und Church [4])

---

[1]) Perkin, Chemical News, 1861, No. 79, pag. 352.

[2]) Chemical Gazette, 1859, pag. 211. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CI, pag. 92.

[3]) Répertoire de chimie appliquée, Bd. III, pag. 345.

[4]) The Quarterly Journal of the chemical Society, Bd. IX, pag. 1. — Philosophical Magazine, [4], Bd. XI, pag. 554. — Chemical Gazette, 1856, pag. 139. — Chemical News, Bd. VII, pag. 210. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXXIX, pag. 104. — Chemisches Centralbl., 1856, pag. 604; 1863, pag. 913.



entdeckt und genauer untersucht. Man kann es als ein Naphtylamin ansehen, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch die Nitrosogruppe (NO) ersetzt ist.

$$\underbrace{C_{10}H_9N}_{\text{Naphtylamin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\} O}_{\text{Salpetrige Säure}} = \underbrace{C_{10}H_8(NO)N}_{\text{Nitrosonaphtylin}} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O$$

Das Nitrosonaphtylin löst sich in Alkohol, Aether und Benzin mit intensiv orangerother Farbe; aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser in scharlachrothen Flocken wieder niedergeschlagen. In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich, in konzentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tief purpurblauer Farbe. Alkalien sind ohne Einwirkung auf dasselbe.

Fügt man eine Säure zu einer alkoholischen Lösung, so nimmt diese sofort eine prachtvoll violette Farbe an, welche mit dem schönsten Anilinviolet rivalisiren kann; leider ist diese Farbenveränderung keine dauerhafte, da durch Alkalien die ursprüngliche Farbe wiederhergestellt wird.

Man kann das Nitrosonaphtylin auf den Geweben darstellen, wenn man eine verdickte wässrige Lösung von chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin aufdruckt und nach dem Trocknen durch ein Bad von salpetrigsaurem Kalium hindurchnimmt. Die so erhaltene orangerothe Farbe hält sich jedoch nicht in kochender Seifenlösung.

Ein alkoholische Lösung färbt Leinen und Baumwolle orangefarben.

In einem mit einer starken Säure (Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure) angesäuertem Bade von Nitrosonaphtylin nimmt Seide eine sehr schön violette Farbe an, allein die Farbe geht durch einfache Behandlung mit Wasser in Orangeroth über; Seide kann aber ohne vorhergehendes Waschen nicht getrocknet werden, da sie sonst unfehlbar durch die Säure angegriffen werden würde.

Alle Versuche, welche man bisher zur Verwendung dieses leicht darstellbaren Farbstoffes angestellt hat, waren vergeblich.

Das Nitronaphtylin kann auch durch Reduktion des Binitronaphtalins durch Wasserstoff im status nascens dargestellt werden.

$$\underbrace{C_{10}H_6(NO_2)_2}_{\text{Binitronaphtalin}} + 4H = \underbrace{C_{10}H_8(NO)N}_{\text{Nitrosonaphtylin}} + 3H_2O$$

Erhitzt man die Flüssigkeit bei dem Vermischen des Naphtalidins mit salpetrigsaurem Kalium, so erhält man unter Entwicklung von

Stickstoffgas eine leichte braune, poröse Masse, die in Wasser unlöslich ist. Durch Weingeist kann man eine kleine Menge Nitrosonaphtylamin ausziehen, während eine schwärzlichbraune voluminöse, harzartige Substanz zurückbleibt, welche in allen Lösungsmitteln, den Säuren und Alkalien unlöslich ist. Von Schwefelsäure allein wird die Verbindung mit dunkel indigblauer Farbe gelöst und von Wasser unverändert gefällt. Das erhaltene Produkt gab nach mehrmaligem Auflösen in konzentrirter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser bei der Analyse Zahlen, aus denen sich die Formel $C_{10} H_6 O_2$ berechnen ließ. Demnach wäre diese Verbindung ein Isomeres oder Polymeres des Oxynaphtylwasserstoffs.[1])

Das **Naphtulmin** unterscheidet sich von der Oxynaphtalinsäure nur durch einen Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff:

$$\underbrace{C_{10} H_6 O_2}_{\text{Naphtulmin}} + O = \underbrace{C_{10} H_6 O_3}_{\text{Oxynaphtalinsäure}}$$

Trotz vielfacher Versuche ist es noch nicht gelungen, das Naphtulmin durch Oxydation in eine interessante Verbindung überzuführen.

Dieser Farbstoff kann auf dem Gewebe gebildet werden, indessen sind die Farbtöne, welche man damit erhalten kann, weder schön, noch erfolgt die Fixirung unter solchen Umständen, daß man es versucht hätte, ihn in der Technik zu verwenden.

Scheurer-Kestner und **P. Richard**[2]) haben seit dem Jahre 1860 Untersuchungen angestellt, ob und in welcher Weise diejenigen Substanzen, welche das Anilin in Anilinroth verwandeln, wie Zinnchlorid, Salpetersäure, salpetersaure Salze, Arsensäure, auf das trockne Naphtalidin einwirken. Hierbei hat sich ergeben, daß durch die Einwirkung aller dieser Verbindungen auf das Naphtalidin mehr oder weniger blau oder roth gefärbte Substanzen entstehen.

Naphtalidin und Zinnchlorid.

Man schmilzt eine Mischung von 8 bis 10 Theilen Naphtalidin und 3 bis 4 Theilen wasserfreiem Zinnchlorid und erhitzt sie einige Minuten lang zum Kochen. Auf diese Weise erhält man eine tief

---

[1]) **Schützenberger** und **Willm**, Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. XLVI, pag. 894, 1858. — Journal für prakt. Chemie, Bd. LXXIV, pag. 75.

[2]) Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd. XXXI, pag. 324. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXXXIV, pag. 180. — Polytechn. Centralblatt, 1861, pag. 1077. — **Dingler's** polyt. Journal, Bd. CLXII, pag. 295.

gefärbte Masse, die beim Erkalten fest wird. Behandelt man diese Masse mit siedendem alkoholhaltigem Wasser, so scheidet sich ein braunes Harz ab und die Flüssigkeit nimmt eine rothe Farbe an; um den Farbstoff in Teigform abzuscheiden, genügt es, etwas Kochsalz oder kohlensaures Natrium zuzusetzen.

Eine Lösung dieses Farbstoffes in kochendem Wasser färbt Wolle und Seide rothviolet.

Naphtalidin und Salpetersäure oder salpetersaure Salze.

Wenn man Naphtalidin mit Salpetersäure von einem spezifischen Gewicht = 1,35 bis 1,40 vermischt und in einem Wasserbade erhitzt, so nimmt die Mischung eine sehr schöne blaue Farbe an, die indessen beim Erkalten größtentheils verschwindet. Erhitzt man jedoch die Mischung auf 140° bis 150°, so wird die Farbe beständig dunkler und man erhält eine teigartige Masse, welche an kochendes, mit Essigsäure angesäuertes Wasser einen rothvioletten Farbstoff abgiebt, während sich zugleich ein brauner Körper von harzartigem Aussehen abscheidet. Man filtrirt die Lösung und fällt sie mittelst Kochsalz; es scheidet sich alsdann eine flockige violet gefärbte Substanz aus, die in Alkohol und Essigsäure löslich ist und von konzentrirten Alkalien zersetzt zu werden scheint. Eine Auflösung dieses Körpers in Wasser, das mit Essigsäure angesäuert ist, giebt auf Wolle und Seide einen ähnlichen Farbenton, wie der durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Naphtalidin erhaltene Farbstoff.

Die Darstellung dieses Körpers mit Salpetersäure ist sehr schwierig und erfordert große Aufmerksamkeit, weil bei einer Temperatur, die wenig über der zur Bildung und Entwicklung der Farbe nöthigen liegt, eine völlige Zersetzung eintritt und unter Entwicklung gelber Dämpfe eine schwammige Kohle zurückbleibt.

Mit salpetersaurem Quecksilber gelingt die Operation weit leichter, indem hierbei die Reaktion schon im Wasserbade erfolgt; das Quecksilbersalz wird reduzirt, und am Boden des Gefäßes befindet sich das ausgeschiedene metallische Quecksilber. Nach wenigen Minuten ist die Umwandlung vollendet; man erhält eine schwarze Masse, welche mit kochendem Alkohol, oder Essigsäure haltigem Wasser behandelt, an diese Lösungsmittel den Farbstoff abgiebt.

Die nach diesen verschiedenen Methoden aus dem Naphtalidin dargestellten Farbstoffe sind mehr oder minder blau gefärbt. Wendet man einen Ueberschuß von Naphtalidin an, oder läßt man das Violet mit dieser Verbindung längere Zeit sieden, so kann man die Farbentöne

vom Rothviolet bis zu Blaugrau variiren lassen, ebenso wie beim Anilin.

Starke Säuren scheinen auf die rothen Farbstoffe aus dem Naphtalidin keine Einwirkung auszuüben. In konzentrirter englischer Schwefelsäure lösen sie sich mit smaragdgrüner Farbe auf und werden aus dieser Lösung durch Wasser ohne Veränderung gefällt. Diese Reaktion kann man zur Unterscheidung des Naphtalidinroth vom Anilinroth und -Violet benutzen. Zu diesem Zweck löst man den Farbstoff in Alkohol auf und setzt etwas Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu. Diese beiden Säuren bläuen das Anilinviolet und färben das Anilinroth gelb, während sie auf die Naphtalidinfarbstoffe ohne Einwirkung sind.

Wildes[1]) hat ebenfalls angegeben, daß sich bei Einwirkung von salpetersaurem Quecksilber auf Naphtalidin ein violetter Farbstoff bildet. Er ist löslich in Alkohol, Aether und Holzgeist, unlöslich in Wasser und in den Steinkohlentheerölen.

Durch Erhitzen einer Mischung von Chlorzinn und chlorwasserstoffsaurem Naphtalidin auf 230° bis 250° erhält man nach Roussin eine dunkel gefärbte Masse, die nach dem Auslaugen mit kochendem Wasser an Alkohol einen sehr intensiven rothvioletten Farbstoff abgiebt, mit dem man Wolle und Seide färben kann. Nach den darüber vorliegenden Angaben soll die Farbe an der Luft und am Licht haltbar sein und sich in Säuren und Alkalien nicht verändern.

Kopp bezeichnet im Allgemeinen mit Naphtameïn die Farbstoffe des Naphtalidins; es fehlt indessen noch an genaueren Angaben über die chemische Zusammensetzung und die Konstitution dieser Verbindungen, was sich leicht dadurch erklärt, daß eine derartige Untersuchung mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft ist.

Diese Farben zeigen eine große Analogie mit den aus dem Anilin dargestellten Farbstoffen und können deshalb auch auf ähnliche Weise dargestellt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, daß ihre Löslichkeit, namentlich in Wasser, bedeutend geringer ist. Das Fixiren dieser Farbstoffe auf Wolle und Seide ist eine sehr leichte Operation; auf Baumwolle befestigt man sie mit Albumin oder ähnlichen Stoffen.

Einen schönen gelben Farbstoff aus dem Naphtylamin erhält man nach Martius[2]) auf folgende Weise. Man setzt zu einer verdünnten

[1]) Répertoire de chimie appliquée, 1861, pag. 172. — Dingler's polyt. Journal, Bd. CLXII, pag. 293.

[2]) Schweizerische polytechn. Zeitschrift, 1868, Bd. XIII, pag. 82. — Sitzungsbericht der Berliner Akademie der Wissenschaften vom 8. August 1867.

Lösung von chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin so lange eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Kalium, bis ein Probe auf Zusatz von Alkalien einen kirschrothen Niederschlag von Diazoamidonaphtol erzeugt. Durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Naphtylamin entsteht chlorwasserstoffsaures Diazonaphtol, das sich beim Erhitzen in wässriger Lösung in Stickstoff und Naphtol spaltet. Sobald die Umwandlung des Naphtylamins in Diazonaphtol $C_{10}H_6N_2$ vollständig eingetreten ist, setzt man die nöthige Menge Salpetersäure zu der Lösung und erwärmt darauf allmälig bis zum Kochen. Das Naphtol $C_{10}H_8O$ wird durch die Salpetersäure sofort in die Dinitroverbindung übergeführt. Schon bei 50° beginnt unter Trübung der Flüssigkeit eine heftige Gasentwicklung, und allmälig scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Massen kleiner gelber Krystalle aus, die sich schaumartig zusammenballen. Das auf diese Weise gewonnene Dinitronaphtol $C_{10}H_6(NO_2)_2O$ ist häufig frei von fremdartigen Bestandtheilen; deshalb genügt einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, um es vollständig rein zu erhalten. In den meisten Fällen jedoch ist es besser, das Dinitronaphtol durch Auflösen in Ammoniak und wiederholtes Umkrystallisiren des Ammoniumsalzes zu reinigen.

Das Dinitronaphtol ist beinahe unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es ist eine starke Säure und treibt aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure mit Leichtigkeit aus; seine Salze lassen sich durch Sättigen der Säure mit den betreffenden Basen oder deren Carbonaten, so wie durch doppelte Zersetzung darstellen; sie besitzen eine orange- bis mennigerothe Farbe, sind löslich in Wasser und theilweise auch in Alkohol. Das Ammoniumsalz dient, wie oben angegeben, zum Reinigen der rohen Säure. Zu diesem Zweck wird die Säure in Ammoniak gelöst, heiß filtrirt und durch konzentrirte Salmiaklösung niedergeschlagen, wobei man das Salz als orangefarbenen Niederschlag erhält. Beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser erhält man es in dünnen nadelförmigen Krystallen mit 1 Molekül Krystallwasser, das erst bei 110° vollständig fortgeht.

Nach des Entdeckers Angabe ist das Dinitronaphtol einer der schönsten und zugleich ächtesten gelben Farbstoffe; es färbt Wolle und Seide ohne Beize in allen Schattirungen vom hellsten Citronengelb bis zum tiefsten Goldgelb.

Roberts Dale und Comp. in Manchester und Bayer in Barmen stellen das neue Produkt fabrikmäßig dar.

Der Farbstoff findet nicht unbedeutende Verwendung in der Wollenfärberei, so wie beim Wollen- und Teppichdruck; die darin

erzeugten Farben zeichnen sich durch eine brillante goldgelbe Nüance aus, abweichend von der Pikrinsäure, welche eine mehr grünlich gelbe Nüance liefert.

Die Färbekraft des Dinitronaphtols ist außerordentlich bedeutend; man kann mit 1 Kilogramm trocknem Natrium- oder Calciumsalze — in welcher Form der Farbstoff gegenwärtig in den Handel gebracht wird — gegen 200 Kilogramm Wolle noch in schönem Gelb ausfärben.

Binitronaphtalin.

Diese Verbindung ist für uns wegen einiger wichtigen Farbstoffe, welche sie zu erzeugen im Stande ist, von größerem Interesse.

Laurent[1]) stellt das Binitronaphtalin durch Kochen von Naphtalin mit konzentrirter Salpetersäure dar. Man erhitzt zu diesem Zweck Salpetersäure und fügt Naphtalin in kleinen Quantitäten so lange hinzu, als sich dasselbe noch auflöst. Beim Erkalten erhält man die Verbindung in Nadeln, die mit Salpetersäure und Wasser ausgewaschen werden.

Roussin verfährt fast ebenso, indem er 1 Theil Naphtalin in kleinen Portionen in 3 bis 4 Theile rauchende Salpetersäure allmälig und unter Umrühren einträgt. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit fast zu einer festen Masse, die man abtropfen läßt und auswäscht. Das so dargestellte Präparat ist fast vollständig rein.

Troost[2]) stellt zuerst Mononitronaphtalin dar, indem er Naphtalin der Einwirkung von abgekühlter Salpetersäure von 44° B. unterwirft. Man läßt die krystallinische Masse abtropfen und behandelt sie mit kalter rauchender Salpetersäure von 50° B. Sie zertheilt sich darin wie gebrannter Kalk in Wasser und gesteht zu einer festen, blaß citronengelben Masse, welche den ganzen Raum des Gefäßes ausfüllt.

Nach Persoz kann man auch 2 Aequivalente konzentrirter Salpetersäure mit überschüssiger Schwefelsäure vermischen, 1 Aequivalent Naphtalin hinzusetzen und erhitzen.

Das Binitronaphtalin ist fest, gelblich gefärbt, schmilzt bei

[1]) Annales de chimie et de physique, Bd. LIX, pag. 381.

[2]) Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. LII, pag. 698. — Dingler's polyt. Journal, Bd. CLX, pag. 448. — Polytechn. Centralblatt, 1861, pag. 947. — Journal für prakt. Chemie, Bd. LXXXIV, pag. 967.

[3]) Bulletins de la Société chimique de Paris, 1861, pag. 74. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLXIII, pag. 238. — Chemisches Centralblatt, 1861, pag. 989. — Polytechn. Centralblatt, 1861, pag. 1596.

185° und verflüchtigt sich nur schwierig; in Wasser ist es nicht löslich, wenig löslich in Alkohol und Aether. Durch schnelle Temperaturerhöhung wird es zersetzt. In einer alkoholischen Kali- oder Natronlösung löst sich das Binitronaphtalin auf; die Flüssigkeit wird roth, darauf beim Erhitzen braun und entwickelt Ammoniak. Sättigt man das Alkali mit Salpetersäure, so bildet sich ein flockiger dunkelbräunlich schwarzer Niederschlag, welcher aus einer Säure besteht, deren Salze braun gefärbt sind und beim Erhitzen explodiren (Nitronaphtalesinsäure).

In Alkohol, den man mit Ammoniak gesättigt hat, löst sich das Binitronaphtalin zu einer dunkel karmoisinrothen Flüssigkeit; behandelt man diese mit Schwefelwasserstoff, so erhält man zwei Produkte:

Das Ninaphtalidin (Ninaphtylamin)

$$C_{10}H_8N_2O = \left.\begin{matrix} C_{10}H_6(NO) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

und das Seminaphtalidin (Azonaphtylamin, Naphtylendiamin)

$$C_{10}H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

Das Ninaphtalidin [1]) erhält man leichter, wenn man durch eine kochende Lösung von Binitronaphtalin in alkoholischem Ammoniak 2 bis 3 Stunden lang einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, einige Zeit zum Sieden erhitzt und filtrirt. Beim Erkalten des Filtrats scheiden sich gelbbraune Krystalle von unreinem schwefelsauren Ninaphtalidin ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt werden. Dieses Salz wird mit Ammoniak übergossen, wodurch das Ninaphtalidin abgeschieden wird, das man nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser umkrystallisirt. Es bildet dunkelcarminrothe nadelförmige Krystalle, welche sich zu einem flockigen Aggregat vereinigen, löst sich nur schwierig in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Seine Lösungen sind orangefarben und ertheilen der Seide eine braunrothe Farbe.

Die von Perkin [2]) angestellten Färbeversuche haben keine genügenden Resultate ergeben. Erhitzt man eine Lösung von Dinitro-

[1]) Wood und Hofmann, Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. CXIII, pag. 96. — Répertoire de chimie pure, Bd. I, 1859, pag. 515.

[2]) Chemical News, 1861, pag. 352.

naphtalin in alkoholischem Ammoniak mit schwefelsaurem Ammonium, so nimmt sie eine sehr reiche und sehr glänzende dunkelrosenrothe Färbung an.[1])

Im Jahre 1860 hat Troost[2]) die Einwirkung reduzirender Alkaliverbindungen auf das Binitronaphtalin untersucht und dabei sehr interessante Ergebnisse erhalten, von denen jedoch die Praxis trotz vielfacher Versuche bisher noch keinen Nutzen ziehen konnte. Es ist Troost gelungen, durch die Mono- und Polysulfurete, die Sulfhydrüre, die Cyan- und Schwefelcyanverbindungen der Alkalien rothe, violette und blaue Farbstoffe darzustellen. Eine von diesen Farben, welche man durch Einwirkung der Alkalisulfhydrüre auf das Binitronaphtalin erhalten hatte, ist violet, durch verdünnte Säuren ohne Veränderung fällbar und in Alkalien, den Sulfureten und den kohlensauren Alkalien löslich. Sie kann auf den Stoffen ohne Mordant angewendet werden und spaltet sich durch passende Operationen in Roth und Blau. Zweckmäßig ist es, das freie Alkali nicht vor dem Reduktionsmittel auf das Binitronaphtalin wirken zu lassen, weil sich sonst eine braune Substanz bildet, welche die Schönheit des Violet beeinträchtigt.

Zinn(oxydul)salze, in Natronlauge gelöst, wirken ebenso leicht auf das Binitronaphtalin ein wie die Schwefelverbindungen.[3]) In der Kälte erfordert die Umwandlung einige Stunden; erhitzt man jedoch im Wasserbade, so vollendet sich die Reaktion, sobald die Flüssigkeit eine Temperatur von 80° angenommen hat. Man filtrirt alsdann und wäscht den auf dem Filtrum zurückbleibenden Rückstand so lange aus, bis sämmtliche lösliche Stoffe entfernt sind. Auf diese Weise erhält man ein bläulich violettes Pulver, das sich in Alkohol leicht löst; die violette Lösung kann zum Färben von thierischen Gewebsfasern benutzt werden. Die Farbe ist sehr haltbar und waschächt, widersteht alkalischen Lösungen und selbst ziemlich starken Säuren und scheint sich auch am Lichte nicht zu verändern.

Nach Tichborne kann man das Zinnsalz durch ein Eisen(oxydul)salz ersetzen. Eine konzentrirte siedende Lösung von Cyankalium besitzt ebenfalls eine sehr energische Wirkung; die Flüssigkeit wird röthlich braun und giebt beim Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag, der

---

[1]) Carey-Lea, Americ. Journ., 1861, Bd. XXXII, pag. 213.

[2]) Dingler's polyt. Journal, Bd. CLXIII, pag. 238. — Polytechn. Centralbl., 1861, pag. 989.

[3]) Roussin, Comptes rendus de l'Académie, Bd. LII, pag. 967. — Journ. prakt. Chemie, Bd. LXXXIV, pag. 180. — Polytechn. Centralblatt, 1861, pag. 1012.

beim Auswaschen mit Wasser ein Pulver hinterläßt, das sich in kochendem Wasser und in Alkohol mit dunkelblauer, grünlich nüancirender Farbe löst. Diese Lösungen können in der Färberei Verwendung finden. Vermischt man die blaue Lösung mit dem gelb gefärbten Binitronaphtalin, so erhält man sehr schöne grüne Farben.

Von allen gefärbten Verbindungen, welche das Binitronaphtalin liefert, ist die von Roussin dargestellte die wichtigste. Reduzirt man nämlich Binitronaphtalin mit Zink und konzentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 200°, so erhält man einen rothen, stickstofffreien Farbstoff, der sich hinsichtlich seiner allgemeinen Eigenschaften sehr dem Alizarin und den Krappigmenten nähert.

Wegen dieses analogen Verhaltens hat man der Verbindung den Namen Naphtazarin beigelegt, der gleichzeitig an den Ursprung des Körpers erinnert.

Nach Roussin[1]) verfährt man folgendermaßen: In einer geräumigen Porzellanschale, die auf dem Sandbade erhitzt wird, vermischt man Binitronaphtalin und konzentrirte Schwefelsäure; ist die Temperatur der Flüssigkeit bis auf 200° gestiegen und das Binitronaphtalin aufgelöst, so wirft man granulirtes Zink hinein, wobei unter Entweichen von schwefliger Säure die Masse nach und nach eine immer röthere Farbe annimmt. Die Operation ist beendet, sobald ein Tropfen der Flüssigkeit in kaltem Wasser eine schöne röthlich violette Färbung hervorbringt. Bisweilen tritt eine zu heftige Reaktion ein, namentlich wenn man mit einem großen Quantum Material arbeitet oder zu viel Zink auf einmal einträgt und den Stand des Thermometers nicht sorgfältig überwacht. Die Schwefelsäure geräth alsdann ins Kochen, weiße Dämpfe entweichen in beträchtlicher Menge, die Masse steigt über, und die Ausbeute an Farbstoffen wird vermindert.

Tichborne[2]) empfiehlt, die Schwefelsäure allein auf 200° zu erhitzen, bevor man das Binitronaphtalin hinzufügt, wobei die durch Verflüchtigung des Binitronaphtalins entstehenden Verluste vermieden werden. Das Zink wird nur in kleinen Portionen und in möglichster Vertheilung zu der Mischung hinzugefügt. Die eintretende Reaktion genügt, um die Temperatur auf 200° zu erhalten, weshalb es zweckmäßig ist, das Feuer ganz zu entfernen. Die rothe Flüssigkeit wird in ihr 8- bis 10faches Volumen Wasser eingegossen, zum Kochen erhitzt und filtrirt.

[1]) Comptes rendus, Bd. LII, pag. 1177. — Journal für prakt. Chemie, Bd. LXXXIV, pag. 181. — Dingler's polyt. Journal, Bd. CLX, pag. 450.
[2]) Chemical News, 1861, pag. 197.

Beim Erkalten der rothen Lösung scheidet sich der rothe Farbstoff in Gestalt einer Gallerte ab, die bisweilen am Gefäß anhaftet, bisweilen aber auch in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und aus haarförmigen feinen Krystallnadeln besteht. Die Mutterlauge ist stark roth gefärbt.

Außer dem rothen Pigment, welches in verdünnter kochender Schwefelsäure löslich ist, bleibt noch eine mehr oder weniger reichliche Menge einer schwarzen, pulverförmigen, humusartigen Substanz zurück. Tichborne isolirt das Naphtazarin, indem er das bei der Reaktion entstehende Produkt mit kochendem Wasser auszieht, filtrirt und das Filtrat genau mit kohlensaurem Natrium neutralisirt. Man läßt den Niederschlag gut abtropfen und zieht ihn mit Holzgeist aus.

Bei dem Roussin'schen Verfahren kann man das Zink durch eine Menge anderer Reduktionsmittel, wie Eisen, Zinn, Quecksilber, Schwefel, Kohle u. s. w. ersetzen. Persoz[1]) hat die Beobachtung gemacht, daß es möglich ist, sogar ohne reduzirende Körper dasselbe Resultat zu erlangen, indem man einfach die Mischung von Schwefelsäure und Binitronaphtalin bis auf 300° erhitzt. Der Verlauf der Operation läßt sich mit großer Leichtigkeit verfolgen, wenn man von Zeit zu Zeit eine kleine Menge der Flüssigkeit in Wasser tropft; dabei erhält man anfangs einen weißen milchigen, darauf einen schwach violet gefärbten und schließlich einen dunkel violetten Niederschlag. Ist dieser Punkt eingetreten, so läßt man die Masse erkalten und gießt sie in Wasser. Der schwarze Niederschlag kann mit kochendem Wasser oder mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden. Nach dem Trocknen ist das Naphtazarin in Wasser wenig löslich, löslich jedoch in Alkohol und Aether. Es verflüchtigt sich zwischen 215° und 240° unter Bildung von gelbrothen Dämpfen und kondensirt sich zu langen, feinen, sehr dunkelrothen Nadeln mit metallischem Glanz. Konzentrirte Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure sind selbst bei 200° ohne Einwirkung. In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich mit einer schönen dunkel purpurblauen Farbe auf; Säuren fällen diese Lösung in orangerothen Flocken. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Barium- oder Calciumsalzen dunkel purpurfarbene Niederschläge. Diese Eigenschaften nähern das Naphtazarin dem Alizarin und würden selbst eine Verwechslung der beiden Körper zulassen, wenn diese nicht, wie wir sogleich sehen werden, in anderen Eigenschaften so scharf von einander abwichen, so daß ihre Verwechslung ganz unmöglich ist.

[1]) Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. LII, pag. 1178.

Das Naphtazarin ist in verdünnter Schwefelsäure ziemlich löslich; eine alkoholische Lösung ist violet gefärbt; die ammoniakalische Lösung fällt Alaun und essigsaures Blei mit mehr oder weniger bläulichvioletter Farbe. Die Lacke, welche es mit dem Zink- und Zinnoxyd bildet, sind violet mit einem stärkeren oder schwächeren Stich ins Blau. Eisenoxyd giebt einen braunen, Eisenoxydul einen violetbraunen, Kupferoxyd einen braunrothen Lack. Wie das Alizarin, besitzt auch das Naphtazarin die Eigenschaft, die Mordants zu färben; aber die Nüancen sind verschieden. Während sich mit essigsaurem Aluminium gebeiztes Baumwollenzeug in Krapp roth, mit essigsaurem Eisen gebeiztes violet färbt, giebt das Naphtazarin mit dem ersteren Mordant Violet, mit dem letzteren Grau. Dieses Violet und Grau auf Baumwolle scheinen sehr haltbar zu sein; denn sie widerstehen der Seifenpassage und der konzentrirten Essigsäure. (Siehe weiter unten die Eigenschaften des Alizarins aus dem Krapp.)

Mehrere Analysen des Naphtazarins haben im Durchschnitt ergeben:

Kohlenstoff	63,38
Wasserstoff	2,20
Sauerstoff	34,42
	100,00.

Roussin leitet hieraus die wenig wahrscheinliche Formel $C_{37}H_{16}O_{15}$ ab. Kopp schlägt hierfür die Formel $C_9H_4O_4$ vor; man könnte ebenso gut auch $C_{10}H_4O_4$ annehmen; letztere Formel erfordert:

Kohlenstoff	63,83
Wasserstoff	2,12

Nach Schützenberger's Analysen der humusartigen Substanz, die sich gleichzeitig mit dem Naphtazarin bildet, besitzt dieser Körper dieselbe Zusammensetzung wie das Naphtazarin und scheint ein Isomeres oder Polymeres desselben zu sein. Hieraus ergiebt sich daß bei der stattfindenden Reaktion der Stickstoff des Binitronaphtalins vollständig in der Form von Ammoniak verschwindet, wie dies auch schon Roussin nachgewiesen hat.

Bei der Darstellung der Nitronaphtaline bemerkt man stets die Bildung einer mehr oder minder reichlichen Menge eines gelben Farbstoffes, der in Alkalien und kohlensauren Alkalien löslich ist und Seide, Wolle, Haut sehr schön und sehr intensiv gelb färbt. Diese Substanz ist vielleicht nichts anderes als Nitroxynaphtalinsäure. Man stellt diese zweckmäßiger dar durch Kochen von 100 Theilen Naphtalin mit 20

Theilen Salpetersäure von 34° B., die mit ihrem 10fachen Gewicht Wasser verdünnt ist; während des Kochens und beim Erkalten rührt man beständig um; es bilden sich Krystalle, die man zur Entfernung der letzten Spuren von Salpetersäure mit einer großen Menge Wasser auswaschen muß. Den Rückstand behandelt man mit kochendem Wasser, welches mit 5 Theilen Ammoniakflüssigkeit versetzt ist, und filtrirt und konzentrirt die Lösung, um ein Färbebad zu erhalten. [1])

Chlor- und Bromderivate des Naphtalins.

Es existirt eine ziemlich bedeutende Anzahl von Körpern, die bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Naphtalin entstehen, und viele derselben können in verschiedenen Modifikationen auftreten. Mit ihrer Untersuchung hat sich besonders Laurent beschäftigt. [2]) Man kann sie in 2 Gruppen eintheilen; bei der einen Gruppe beträgt die Summe der Atome des Wasserstoffs, des Chlors und des Broms mehr als 8, bei der anderen ist sie gleich 8.

Chlor und Brom vereinigen sich direkt mit dem Naphtalin. Im Anfang erhält man das Bichlorür $C_{10}H_8Cl_2$ und das Tetrachlorür $C_{10}H_8Cl_4$; bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor spaltet sich eine gewisse Menge Chlorwasserstoffsäure ab und man erhält gechlorte Chlorverbindungen. Die erste Gruppe umfaßt

Das Bichlorür	$C_{10}H_8Cl_2$
Das gebromte Bichlorür	$C_{10}H_7BrCl_2$
Das dreifach gebromte Bibromür	$C_{10}H_5Br_3Br_2$
Das Tetrachlorür	$C_{10}H_8Cl_4$
Das gechlorte Tetrachlorür	$C_{10}H_7Cl\,Cl_4$
Das Tetrachlorobromür	$C_{10}H_8Cl_3Br$
Das Tetrachlorür des Bichlorürs	$C_{10}H_6Cl_2Cl_4$
" " " Bibromürs	$C_{10}H_6Br_2Cl_4$
Das Tetrabromür des zweifach gechlorten Naphtalins	$C_{10}H_6Cl_2Br_4$
Das Tetrabromür des Chlorbromnaphtalins . .	$C_{10}H_6BrClBr_4$
Das Tetrabromür des zweifach gebromten Naphtalins	$C_{10}H_6Br_2Br_4$

[1]) London Journal of Arts, 1863, pag. 349.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. VIII, pag. 8; Bd. LXXVI, pag. 298. — Annales de chimie et de physique, Bd. XLIX, pag. 218; Bd. LII, pag. 275. — Revue scientifique, Bd. XI, pag. 361; Bd. XII, pag. 193; Bd. XIII, pag. 66 u. 379; Bd. XIV, pag. 74 u. 313.

Das Tetrachlorür des Bibromchlornaphtalins . $C_{10}H_5Br_2ClCl_4$
Das Tetrabromür des dreifach gebromten
Naphtalins . . . . $C_{10}H_5Br_3Br_4$
Das Bichlorür des Perchlornaphtalins
(Chlorkohlenstoff von Julin) . . . . . $C_{10}Cl_8Cl_2$

Bei der Destillation, so wie bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge verlieren diese Körper Chlor- oder Bromwasserstoffsäure und verwandeln sich in Derivate der zweiten Gruppe. Diese umfaßt:

Chlornaphtalin	$C_{10}H_7Cl$
Bromnaphtalin	$C_{10}H_7Br$
Bichlornaphtalin	$C_{10}H_6Cl_2$
Bibromnaphtalin . . .	$C_{10}H_6Br_2$
Trichlornaphtalin . . .	$C_{10}H_5Cl_3$
Tribromnaphtalin . . .	$C_{10}H_5Br_3$
Brombichlornaphtalin . .	$C_{10}H_5BrCl_2$
Quadrichlor " . .	$C_{10}H_4Cl_4$
Bromtrichlor " . .	$C_{10}H_4BrCl_3$
Bibrombichlor " . .	$C_{10}H_4Br_2Cl_2$
Quadribrom " . .	$C_{10}H_4Br_4$
Bibromtrichlor " . .	$C_{10}H_3Br_2Cl_3$
Sexchlor " . .	$C_{10}H_2Cl_6$
Perchlor " . .	$C_{10}Cl_8$

Das Bi- und das Tetrachlorür des Naphtalins verwandeln sich mit großer Leichtigkeit in Phtalsäure und Oxalsäure, wenn man sie mit konzentrirter Salpetersäure kochen läßt.

Das Tetrachlorür des einmal gechlorten Naphtalins $C_{10}H_7Cl, Cl_4$ verwandelt sich unter denselben Umständen in Oxalsäure, Phtalsäure, Chloroxynaphtalinsäure ($C_{10}H_5ClO_3$) und in das Chlorür des Chloroxynaphtyls ($C_{10}H_4ClO_2Cl$). Letzterer Körper verwandelt sich durch eine wässrige oder alkoholische Kali- oder Natronlauge in ein Chloralkali und in chloroxynaphtalinsaures Kalium oder Natrium

$$C_{10}H_4ClO_2, Cl + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O = KCl + \left.\begin{matrix}C_{10}H_4ClO_2\\K\end{matrix}\right\} O + H_2O$$

Nimmt man für das Alizarin die Formel $C_{10}H_6O_3$ an, so ist man mit Laurent und Gerhardt versucht, die Chloroxynaphtalinsäure als ein einfach gechlortes Alizarin zu betrachten, und dies um so mehr, als die Chloroxynaphtalinsäure die Charaktere eines Farbstoffes hat. Liebermann und Graebe haben indeß gefunden, daß das Alizarin nicht der Naphtalingruppe angehört und daß die

oben angegebene Formel eine falsche ist. Auch ist es ferner Schützenberger und Lauth gelungen, das Chlor der Chloroxynaphtalinsäure durch Wasserstoff zu ersetzen, und der auf diese Weise neugebildete Körper zeigt keine von den Reaktionen des Alizarins. Die Chloroxynaphtalinsäure bietet übrigens, obschon es nicht möglich ist, sie in Alizarin zu verwandeln, an und für sich genug Interesse dar, zumal seitdem es geglückt ist, sie im Großen darzustellen.

Das Perchlornaphtalin giebt bei längerem Kochen mit Salpetersäure das Chlorür des Perchloroxynaphtyls $C_{10} Cl_5 O_2$, welches durch alkoholische Kalilauge in Chlorkalium und rothgefärbte Perchloroxynaphtalinsäure zerlegt wird:

$$C_{10} Cl_5 O, Cl + \left.\frac{K}{H}\right\} O = K Cl + \left.\frac{C_{10} Cl_5 O_2}{H}\right\} O$$

Das Naphtalinbichlorid $C_{10} H_8 Cl_2$ ist eine blaßgelbe ölige Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, in Aether jedoch mit großer Leichtigkeit, schwieriger in Weingeist löslich. Dieses Chlorid bildet sich durch direkte Einwirkung von Chlor auf Naphtalin, wobei man nur dafür zu sorgen hat, daß das Chlor nicht zu lange einwirkt und noch etwas unverändertes Naphtalin vorhanden bleibt; die flüssige Masse wird dann mit Aether behandelt, welcher das Naphtalintetrachlorür nicht löst und den man durch gelindes Erwärmen wieder verjagt.

Naphtalintetrachlorid $C_{10} H_8 Cl_4$. Von dieser Verbindung existiren zwei Modifikationen. Die eine ist fest und besteht aus durchsichtigen, glasglänzenden rhombischen Prismen, die geruchlos, spröde und zerreiblich sind und bei 160° erstarren; die zweite Modifikation besteht aus einer ölartigen Flüssigkeit. Die erstere ist von größerem Interesse. Nach Laurent entsteht sie durch Ueberleiten von Chlor über Naphtalin, bis die anfangs geschmolzene Substanz sich in einen butterartigen, mit Oel getränkten Krystallbrei verwandelt hat; diesen wäscht man drei- bis viermal mit Aether, preßt das Ungelöste zwischen Filtrirpapier aus und behandelt es nach dem Trocknen mit kochendem Steinöl; aus der siedendheiß filtrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten die Krystalle des Chlorids unmittelbar ab.

Chlornaphtalintetrachlorid (Tetrachlorid des einmal gechlorten Naphtalins) $C_{10} H_7 Cl, Cl_4$. Auch von dieser Verbindung existiren zwei Modifikationen; die eine ist fest, die andere flüssig; erstere krystallisirt aus Aether in nadelförmigen rhombischen Säulen (die Krystalle aus einer weingeistigen Lösung besitzen eine andere Form), welche farblos, wasserhell, geruchlos, in Wasser unlöslich sind und sich wenig in Alkohol, leicht in Aether lösen.

Bei der Darstellung dieses Körpers verfährt man ganz wie bei der vorigen Verbindung. Man entfernt den größten Theil des festen Bichlorids mit Aether, verdampft das Lösungsmittel und behandelt das Oel 2 oder 3 Tage lang mit Chlorgas, wobei man schwach erwärmt. Nach Zusatz einiger Tropfen Aether entsteht an einem kühlen Orte ein Niederschlag von Chlornaphtalintetrachlorid (bisweilen mit Naphtalintetrachlorid gemengt). Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet es sich in Krystallen aus, die man abtropfen läßt und durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt.

Chloroxynaphtalinchlorid $C_{10} H_4 Cl O_2, Cl$. — Diese Verbindung ist gelb, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether; aus diesen Lösungsmitteln scheidet sich das Chloroxynaphtalinchlorid in kleinen nadelförmigen Krystallen ab. Konzentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf; siedende Salpetersäure verwandelt es in Phtalsäure. Eine alkoholische Kaliumhydroxydlösung färbt es carmoisinroth, indem chloroxynaphtalinsaures Kalium entsteht.

Laurent stellt das Chloroxynaphtalinchlorid dar, indem er auf das gechlorte Tetrachlorid siedende Salpetersäure einwirken läßt. Man unterbricht die Operation, wenn die gelbe, noch nicht in Phtalsäure umgewandelte Substanz ein beim Erkalten sehr dickes Oel bildet. Auf Zusatz einiger Tropfen Aether scheiden sich gelbe Krystalle des Chlorids ab, die mit Aether ausgewaschen und in kochendem Alkohol gelöst werden.

Perchloroxynaphtalinchlorid $C_{10} Cl_5 O_2, Cl$.

Sexchlornaphtalin $C_{10} H_2 Cl_6$ wird mehrere Tage lang mit Salpetersäure gekocht und das sich hierbei bildende gelbe Harz mit Wasser gewaschen und zerrieben; das gleichzeitig sich bildende Oel wird mit Aether extrahirt und der Rückstand in kochendem Steinöl gelöst, woraus das Perchloroxynaphtalinchlorid beim Erkalten in leichten, goldgelben glänzenden Blättchen auskrystallisirt. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in kochendem Aether, mehr in kochendem Steinöl, schmilzt bei ziemlich hoher Temperatur und verflüchtigt sich größtentheils unzersetzt. Bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd entsteht die Perchloroxynaphtalinsäure $C_{10} H Cl_5 O_3$.

Chloroxynaphtalinsäure, Chloroxynaphtochinon.
$C_{10} H_5 Cl O_3$

Das Chloroxynaphtalinchlorid giebt beim Kochen mit einer alkoholischen (Laurent) oder wässrigen (P. und E. Depouilly) Kali-

lösung eine carminrothe Lösung von chloroxynaphtalinsaurem Kalium, aus welcher beim Neutralisiren mit einer Säure die Chloroxynaphtalinsäure als ein strohgelbes krystallinisches Pulver abgeschieden wird. Beim Verdunsten einer Lösung erhält man die Säure in langen, feinen, durchsichtigen gelben Nadeln oder Blättchen, die bei 200° schmelzen, sich unzersetzt verflüchtigen und in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem Wasser leichter löslich sind und sich auch in Alkohol, Aether und Benzol lösen. Von konzentrirter Schwefelsäure wird die Chloroxynaphtalinsäure gelöst, aus welcher Lösung sie durch Wasser unverändert wieder gefällt wird; beim Kochen mit Salpetersäure zerlegt sie sich in Oxalsäure, Phtalsäure und Chlorwasserstoffsäure. Sie ist eine verhältnißmäßig starke einbasische Säure, zersetzt die essigsauren Alkalien und ist folglich in diesen Salzen leicht auflöslich. Mit organischen Basen und Metallen bildet sie gelbe bis carminroth gefärbte, zum Theil in Wasser unlösliche Salze, welche bei trockner Destillation eine krystallinische Substanz liefern und ein Chlormetall und Kohle hinterlassen.

Das Kalium-, das Natrium- und das Ammoniumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich, weniger in einem Ueberschuß des Alkalis, löslicher bei Gegenwart von Essigsäure. Sie besitzen eine dunkelrothe Farbe, ihre Lösungen sind blutroth.

Das Calciumsalz scheidet sich aus einer kochenden Lösung in seidenglänzenden, goldgelben Krystallen ab, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

Das Bariumsalz ist schwer löslich, von orangerother Farbe. Es krystallisirt in feinen, seidenartigen, goldglänzenden Nadeln.

Das Aluminiumsalz ist dunkel krapproth; das Eisensalz, welches durch doppelte Zersetzung mit einem Eisen(oxydul)salz dargestellt wird, ist ein fast schwarzer körniger Niederschlag.

Das Kupfersalz besitzt eine schöne rothe Farbe; das Zink- und das Kadmiumsalz sind rothbraun; das Bleisalz kapuzinerbraun; das Nickel- und das Kobaltsalz granatroth; das Quecksilbersalz roth.

Das Silbersalz ist ein gelatinöser blutrother Niederschlag.

Das chloroxynaphtalinsaure Anilin besitzt eine schöne rothe Farbe, das Rosanilinsalz ist grün und in Wasser mit schön cerisefrother Nüance löslich.

Die chloroxynaphtalinsauren Metallsalze können in der Malerei, so wie zum Färben und Drucken angewendet werden. Ein mit Chlor-

oxynaphtalinsäure imprägnirter Papierstreifen ist ein ausgezeichnetes Reagenz auf Alkalien, indem die gelbe Farbe desselben sich in Carmoisinroth verwandelt.

Die Säure färbt ohne Mordant Wolle intensiv roth. Mit anderen Farbstoffen vermischt, giebt sie verschiedene Nüancen. Mit einer schwefelsauren Lösung von Indigo giebt sie auf Wolle ein sehr schönes Schwarz.[1]) Man hat auch Versuche angestellt, sie auf Baumwolle anzuwenden; diese haben jedoch keine zufriedenstellenden Resultate ergeben.

Durch Reduktion der Chloroxynaphtalinsäure erhielt Koechlin[2]) einen neuen blauen Farbstoff; man verfährt hierbei folgendermaßen: Man lasse eine alkalische Lösung von chloroxynaphtalinsaurem Natrium mit zartgepulvertem Zink kochen. Nachdem das Sieden 15 bis 20 Minuten lang gedauert hat, beginnt die Reaktion, und es entsteht eine blaßgelbe Farbe. Man dekantire alsdann und setze zu der Flüssigkeit Ammoniak, worauf sie in einigen Stunden schön grün wird, neutralisire hierauf mit einer Säure, wodurch braune Flocken gefällt werden, die man auf einem Filter auswäscht. Man erhält hierdurch einen Körper, welcher im trocknen Zustande grün ist und einen metallischen Reflex besitzt. — Man kann dieses Produkt auch auf die Art herstellen, daß man das chloroxynaphtalinsaure Ammonium oder die Säure mit Zink reduzirt und nach beendeter Reaktion Ammoniak zusetzt.

Diese neue Verbindung ist in Wasser unlöslich, in kochendem Anilin mit rother Farbe löslich, in konzentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe auf und wird durch Wasser daraus mit violetter Farbe gefällt. Die alkoholische Lösung besitzt eine violette Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Blau übergeht und beim Zusatz von Säuren roth wird. Ihre ammoniakalische alkoholische Lösung ist durchsichtig blau, im reflektirten Lichte hingegen carminroth.

Dieses Produkt fixirt sich auf Wolle mit violetter Farbe und läßt sich auf Baumwolle mit Albumin befestigen. Seine verdünnte alkoholische Lösung färbt Seide und Wolle und mit Albumin gebeizte Baumwolle blau; das mit Säuren versetzte Farbebad färbt diese

[1]) Bulletins de la société chimique de Paris, 2. série, Bd. IV, pag. 10. — Laurent, Annales de chimie et de physique, Bd. LXXIV, pag. 35. — Revue scientifique, Bd. XIII, pag. 691.

[2]) Dingler's polyt. Journal, Bd. CLXXIX, pag. 67. — Polytechnisches Centralblatt, 1866, pag. 284.

Gewebe rosenroth. — Dieser Farbstoff ist also wie der des Lackmus blau oder roth, je nach dem die Lösung alkalisch oder sauer ist.

Perchloroxynaphtalinsäure $C_{10}HCl_5O_3$ (Pentachloroxynaphtochinon). — Perchloroxynaphtalinchlorür wird mit Kaliumhydroxyd behandelt und die Perchloroxynaphtalinsäure mit Chlorwasserstoffsäure aus der carmoisinrothen Lösung als eine gelbe Masse abgeschieden, die man noch einmal in Alkalien auflöst und mit Salzsäure ausfällt; schließlich läßt man die Säure aus Alkohol oder Aether umkrystallisiren. Sie ist gelb und krystallinisch und giebt rothe oder carmoisinfarbene Salze, welche in Wasser unlöslich sind.

Phtalsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(C_2O_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Diese Verbindung, im Jahre 1836 von Laurent entdeckt, erhält man durch Kochen des Naphtalins oder einiger Chlor-Substitutionsprodukte desselben, so wie des Purpurins oder Alizarins mit Salpetersäure. Die Darstellungsweise aus den Chlor-Substitutionsprodukten des Naphtalins ist vorzuziehen.

Laurent[1]) kocht das rohe Bichlorid mit Salpetersäure. Unter Entwicklung von rothen Dämpfen löst sich dasselbe auf, während sich gleichzeitig eine flüchtige, sehr reizende Flüssigkeit $CCl_2(NO_2)$ bildet. Beim Erkalten der konzentrirten Flüssigkeit scheiden sich Krystalle von Phtalsäure aus, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser reinigt; die Mutterlauge enthält Oxalsäure.

Die Säure krystallisirt in weißen Blättchen oder durchsichtigen Tafeln, die sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether lösen. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zuerst und verflüchtigen sich dann, indem sie sich in Wasser und Phtalsäureanhydrid ($C_8H_4O_3$) zersetzen.

Bei der Destillation mit Kalk oder überschüssigem Kaliumhydroxyd zerfällt die Phtalsäure in Kohlensäure und Benzol[2]):

$$C_8H_6O_4 = C_6H_6 + 2CO_2$$

Den Chemikern P. und E. Depouilly ist es gelungen, aus der Phtalsäure nur die Hälfte, also nur 1 Molekül Kohlensäure

[1]) Journal für prakt. Chemie, Bd. VIII, pag. 13. — Annales de chimie et de physique, Bd. LXXIV, pag. 35.

[2]) Marignac, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XLII, pag. 215.

abzuspalten und auf diese Weise Benzoesäure darzustellen.[1]) Hierzu vermischt man 1 Molekül neutrales phtalsaures Calcium

$$\left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_2 \\ \overset{II}{Ca} \end{matrix}\right\} O_2$$

mit 1 Molekül gelöschtem Kalk und erhitzt einige Stunden lang auf 330° bis 350° bei Luftabschluß. Die Reaktion verläuft alsdann nach der Gleichung:

$$2\left\{\left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_2 \\ \overset{II}{Ca} \end{matrix}\right\} O_2\right\} + \left.\begin{matrix} \overset{II}{Ca} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} (C_7 H_5 O)_2 \\ \overset{II}{Ca} \end{matrix}\right\} O_2 + 2\left\{\left.\begin{matrix} \overset{II}{CO} \\ \overset{II}{Ca} \end{matrix}\right\} O_2\right\}$$

Man braucht alsdann die Masse nur mit kochendem Wasser auszulaugen und die Lösung des benzoesauren Calciums mit Salzsäure zu zersetzen, wodurch die Benzoesäure abgeschieden wird; man reinigt sie durch Umkrystallisiren. Die Benzoesäure hat in der Technik schon ziemlich bedeutende Anwendung gefunden, namentlich zur Fabrikation von Anilinblau. Da man jetzt durch die oben angegebene Methode ein bequemes Mittel hat, sie darzustellen, so wird sich ihr Verbrauch in der Industrie jedenfalls noch bedeutend steigern.

Die Phtalsäure ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen:

$$\left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_2 \\ M_2 \end{matrix}\right\} O_2 \text{ neutrale Salze und } \left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_2 \\ HM \end{matrix}\right\} O_2 \text{ saure Salze.}$$

Fabrikmäßige Darstellung der Phtalsäure und der Chloroxynaphtalinsäure, nach P. und E. Depouilly.[2])

Man behandelt Naphtalin in der Kälte mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsauren Alkalien; hierdurch gelingt es mit großer Leichtigkeit, in einer einzigen Operation eine große Menge Chlor mit dem Naphtalin zu verbinden und viel Tetrachlornaphtalin und Chlornaphtalintetrachlorür neben einer geringen Menge der Monochlorverbindung darzustellen. Die ölartigen Chloride werden abgepreßt und die übrig bleibende feste Masse, welche aus Naphtalintetrachlorür und Chlor-

[1]) Bulletins de la Société chimique de Paris, 2. série, Bd. III, pag. 163 u. 469. — Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXXV, pag. 130. — Polytechn. Centralblatt, 1865, pag. 815. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLXXV, pag. 455.

[2]) Bulletins de la Société chimique, Bd. V, pag. 10. — Polytechn. Centralblatt, 1865, pag. 1214. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLXXVIII, pag. 64. — Illustrirte Gewerbe-Zeitung, 1865, pag. 278.

naphtalintetrachlorid besteht, im Wasserbade mit Salpetersäure behandelt. Bei der Langsamkeit dieser Reaktion gelingt es, eine große Menge Chloroxynaphtalinchlorür darzustellen; durch eine energischere Einwirkung würde sich die letztere Verbindung in Phtalsäure verwandeln. Bei dieser Reaktion verwandelt sich das erstere der beiden Tetrachlorüre in Phtalsäure und der größere Theil des zweiten in Chloroxynaphtylchlorid. — Die sich abscheidende Masse wird zuerst mit Wasser behandelt, wodurch die Phtalsäure in Lösung geht; man läßt diese krystallisiren und verwandelt sie auf die oben angegebene Weise in Benzoesäure.

Der in Wasser unlösliche Rückstand wird mit einer wässrigen Lösung der kaustischen Alkalien behandelt. Das Chloroxynaphtylchlorid verwandelt sich in Chloroxynaphtalinsäure, die sich mit dem vorhandenen Alkali zu einem Salze vereinigt; diese trennt man vom Rückstand und neutralisirt die Lösung durch eine Mineralsäure, wobei sich die Chloroxynaphtalinsäure in unreinem Zustande ausscheidet. Zur Reinigung der rohen Säure behandelt man das neutrale Natriumsalz mit einer hinreichenden Menge Alaun, um einen braunen Farbstoff auszufällen, welcher die rohe Säure verunreinigt. Das Filtrat wird mit einer Mineralsäure versetzt, wodurch sich die Chloroxynaphtalinsäure als blaßgelbes krystallinisches Pulver abscheidet.

Oxydationsprodukte des Naphtalins. — Durch Behandeln des Naphtalins mit einer Mischung von saurem chromsauren Kalium, Wasser und Schwefelsäure erhielt Laurent[1]) eine farblose Verbindung — die Naphtesäure — von der Formel $C_{10}H_6O_4$, die bei längerem Stehen zugleich mit Chromalaun herauskrystallisirt, sich wenig in Wasser, leichter in Weingeist löst, bei 100° schmilzt und unzersetzt sublimirt.

Bei einer anderen Gelegenheit bildete sich ein rother, in Alkalien löslicher Farbstoff, die Carminaphta $C_9H_4O_4$. Es ist Laurent jedoch nicht gelungen, denselben noch einmal zu erhalten.

Vor noch nicht langer Zeit hat Aubert ein Patent erhalten auf die Darstellung von rothen Farbstoffen durch Einwirkung von verschiedenen Oxydationsmitteln auf das Naphtalin bei mäßiger Hitze.

Das gewöhnlichste Oxydationsprodukt des Naphtalins ist die Pthalsäure.

---

[1]) Revue scientifique, Bd. XIV, pag. 560.

Drittes Kapitel.

Verschiedene künstliche Farbstoffe.

1. Rother Farbstoff aus der Nitrocuminsäure.

Persoz hat 1860 die Beobachtung gemacht, daß die Nitrocuminsäure bei gleichzeitiger oder nacheinander folgender Einwirkung von Licht und Wärme eine schöne rothe Färbung annimmt. Er hat diese interessante Erscheinung benutzt, um damit roth zu drucken. Zu diesem Zweck wird das Baumwollenzeug mit einer mit Dextrin verdickten Lösung der Säure in Ammoniak bedruckt und durch verdünnte Salpetersäure passirt, um die Säure im freien Zustande auf dem Gewebe zu fixiren; die Zeichnung wird hierdurch mit mattweißer Farbe sichtbar; nach dem völligen Auswaschen wird die Waare 1 Stunde lang dem nicht allzu starken Sonnenlicht ausgesetzt. Nach der Insolation läßt man den Stoff über einen erhitzten Cylinder gehen, wodurch die Zeichnung sofort mit scharlachrother Farbe hervortritt, welche durch geeignete Behandlung in ein reines und schönes Rosa verwandelt werden kann.

Diese Reaktion kann in der Färberei und zum Photographiren auf Geweben Verwendung finden. [1])

2. Rother Farbstoff durch Destillation der Chinarinden.

Destillirt man alkaloidreiche, noch nicht ausgelaugte Chinarinden, so kondensiren sich bei einem gewissen Punkte röthliche Dämpfe in Gestalt einer dicken, ölartigen Flüssigkeit von prachtvoller carmoisinrother Farbe.

Die Alkaloide der Chinarinde geben dasselbe Resultat, wenn man sie mit organischen Säuren oder Cellulose destillirt. [2]) Nach R. Boettger liefert das reine Chinaroth, das man in großen Mengen bei der Darstellung des Chinins erhält, bei der Destillation schöne rothe Dämpfe.

---

[1]) Répertoire de chimie appliquée, Bd. II, pag. 195. — Wagner, Jahresberichte der chemischen Technologie, Bd. VI, pag. 487. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLX, pag. 464.

[2]) Polytechn. Notizblatt, 1858, pag. 54.

3. Farbstoffe aus vegetabilischen Alkaloiden.

a) Chinin. — Fein gepulvertes und in destillirtem Wasser zertheiltes Chinin löst sich beim Einleiten eines Stromes von Chlorgas sogleich auf, indem die Flüssigkeit zuerst eine rosenrothe Färbung annimmt, welche allmälig in Violet und darauf ins Dunkelrothe übergeht. Verlängert man die Einwirkung des Chlors, so nimmt die Farbe an Intensität wieder ab, und es scheidet sich eine klebrige, an den Wänden des Gefäßes anhaftende rothe Substanz aus, welche in heißen Alkalien und in Alkohol löslich ist.[1])

Fügt man zu der Lösung eines Chininsalzes zuerst frisch bereitetes Chlorwasser und hierauf Ammoniak, so nimmt die Flüssigkeit eine schön grüne Farbe an. Hat man keinen Ueberschuß von Ammoniak angewendet, so wird die grüne Flüssigkeit auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasser violet und schließlich dunkelroth. Unter gewissen Umständen bewirkt der Zusatz von Ammoniak zu einer mit Chlorwasser versetzten Lösung des Chininsalzes einen grünen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit eine smaragdgrüne Farbe hat.

Dieser grüne Niederschlag ist unlöslich in Wasser und Aether; in Alkohol löst er sich mit grüner Farbe auf. Verdünnte Säuren lösen ihn mit dunkelbrauner Farbe, während ihn Alkalien wieder mit seiner eigenen Farbe abscheiden. An der Luft verändert er sich nicht. Brandes und Leber haben ihm den Namen Dalleochin gegeben und bezeichnen ihn mit der Formel $C_{18} H_{23} N_2 O_5$ (?)[2]).

Verdampft man die überstehende grüne Flüssigkeit, so erhält man braune, noch unbestimmte Substanzen (Rufiochin, Melanochin).

Um das Chiningrün darzustellen, vermischt Horaz Köchlin[3]) 10 Gramm schwefelsaures Chinin, in 1 Liter Wasser aufgelöst, mit 0,128 Liter Chlorkalk und setzt hierauf 0,032 Liter Salzsäure und schließlich 0,192 Liter Ammoniak hinzu. Man erhitzt auf 25°, läßt erkalten und sammelt den Niederschlag auf einem Filter.

Das Chiningrün hat ein harzartiges Ansehen, ist schmelzbar und zersetzt sich bei höherer Temperatur. In Wasser, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Aether ist es unlöslich, löslich aber in

[1]) Pelletier, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXIX, pag. 54.

[2]) Brandes und Leber, Archiv der Pharmacie, Bd. XIII, pag. 250. — Annalen der Chemie und Pharm., Bd. XXIX, pag. 56. — Pelletier, Ebendas. Bd. XXIX, pag. 54.

[3]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLIX, pag. 66. — Deutsche Musterzeitung, 1866, Nr. 1, pag. 4. — Polytechn. Centralblatt, 1861, pag. 431.

Holzgeist, Alkohol und Glycerin. Essigsäure macht die Farbe blau; durch Zinnsalz werden die Auflösungen entfärbt. Quecksilberchlorid fällt es mit fahlgrüner Farbe; salpetersaures Silber wirkt nicht ein, auch nicht Alaun.

Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung färbt Seide grün; die Farbe ist ein Lichtgrün (d. h. ein Grün, das auch bei künstlichem Lichte in demselben Farbenton erscheint), Wolle und mit Albumin mordancirte Baumwolle werden ebenfalls darin gefärbt. Als Druckfarbe wird der Farbstoff mit Albumin verdickt und durch Dämpfen befestigt.

Gießt man konzentrirtes und salzsäurefreies Chlorwasser in eine konzentrirte Lösung von schwefelsaurem Chinin, bis diese sich schwach gelblich färbt, und fügt man sofort fein pulverisirtes Ferrocyankalium hinzu, bis eine hellrosenrothe Farbe entsteht, so wird diese Farbe bald dunkelroth, namentlich wenn man eine größere Quantität von Ferrocyankalium hinzusetzt (Vogel). [1])

Die rothe Farbe rührt nicht von einer Cyanverbindung her; denn es ist möglich, dieselbe auch durch Kalk- und Barytlösung, so wie durch phosphorsaures und borsaures Natrium hervorzubringen.

b) Strychnin. — Beim Verreiben dieses Alkaloides mit einigen Tropfen konzentrirter Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die auf Zusatz von Bleisuperoxyd prachtvoll blau, dann violet, roth und endlich nach einigen Stunden gelb wird (Marchand). [2]) An Stelle des Bleisuperoxyds können auch andere oxydirende Agentien, wie Braunstein, saures chromsaures Kalium, Ferridcyankalium u. s. w. genommen werden; durch Wasser verschwindet die violette Farbe, indem die Masse anfänglich roth, dann gelb wird.

c) Brucin und Igasurin. — Diese beiden Alkaloide färben sich in der Kälte mit konzentrirter Salpetersäure schön roth, welche Farbe auf Zusatz von Zinnchlorür sich in Violet verwandelt. Beim Kochen einer Lösung von Brucin mit Bleisuperoxyd und einem geringen Ueberschuß von Schwefelsäure entsteht eine braune oder rothe Masse. — Chlor trübt die Brucinlösungen anfangs nicht, färbt sie aber dann gelb und schließlich roth. Durch Zusatz von Ammoniak entsteht ein harzartiger, nicht krystallisirender Niederschlag; bei sehr lange fortgesetztem Einleiten von Chlor scheiden sich gelbliche Flocken

---

[1]) Annalen der Chem. und Pharm., Bd. LXXIII, pag. 221; Bd. LXXXVI, pag. 123.

[2]) Ebendas. Bd. XLVIII, pag. 243.

ab (Pelletier).[1]) Auf Zusatz von etwas Jodtinktur zu einer alkoholischen Brucinlösung entsteht ein orangefarbener Niederschlag.

Konzentrirte Schwefelsäure färbt Igasurin zuerst rosa, dann gelb und zuletzt gelblich grün; Chlor färbt die (salzsaure) Lösung von Igasurin erst rosa, dann roth und schließlich gelb. Gleichzeitig entsteht ein pulveriger Niederschlag, der sich beim Umrühren löst.

d) Nicotin. — Salpetersäure wirkt heftig auf Nicotin ein, es bildet sich zuerst eine orangegelbe, dann orangerothe dicke Masse (Anderson[2])). Von Chlorgas wird das Alkaloid unter starker Einwirkung blutroth gefärbt, die Farbe verschwindet jedoch nach einiger Zeit.

e) Morphin. — Konzentrirte Salpetersäure färbt das Morphin orangefarben, die Farbe geht indessen nach und nach in Gelb über. Wirft man es in Pulverform in eine Lösung von schwefelsaurem Eisen(oxyd), so wird dieses zu Oxydulsalz reduzirt und gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit blau. Durch Einleiten von Chlor in Wasser, das Morphin suspendirt enthält, entsteht eine orangefarbene Lösung, aus der sich gelbe Flocken abscheiden. (Pelletier).[3])

f) Codein. — Bei anhaltender Einwirkung von Schwefelsäure auf Codein entsteht eine dunkelgrüne Masse.

g) Narcotin. — Schwach überschüssige verdünnte Schwefelsäure verwandelt das Narcotin in eine Sulfoverbindung, das Sulfonarcotid $C_{46}H_{48}N_2SO_{16} = 2(C_{23}H_{25}NO_7)SO_3H_2O - H_4O_2$. Man erhitzt zu diesem Zweck mit Wasser angerührtes Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure und erhält eine Lösung, die bei stärkerem Erhitzen dunkelgrün und zuletzt dick wird, in kochendem Wasser sich indessen fast vollständig löst und beim Erkalten ein dunkelgrünes, amorphes, in Weingeist lösliches Pulver abscheidet.

Durch Oxydation des Narcotins mit Salpetersäure (Anderson)[4]) oder mit Platinchlorid (Blyth)[5]) oder mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure (Wöhler)[6]) erhält man eine neue Base, das Cotarnin und Opianylwasserstoff (Opianaldehyd):

$$\underbrace{C_{23}H_{25}NO_7}_{\text{Narcotin}} + O = H_2O + \underbrace{C_{13}H_{13}NO_3}_{\text{Cotarnin}} + \underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Opianaldehyd}}$$

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXIX, pag. 53; Bd. XXII, pag. 121; Regnault, Bd. XXIX, pag. 61.

[2]) Ebendas. Bd. LXXV, pag. 82.

[3]) Ebendas. Bd. XXIX, pag. 56.

[4]) Ebendas. Bd. LXXXVI, pag. 187.

[5]) Ebendas. Bd. L, pag. 29.

[6]) Ebendas. Bd. L, pag. 1.

Durch längere Einwirkung dieser Reagentien verwandelt sich der Opianaldehyd in **Opiansäure** $C_{10}H_{10}O_5$.

Mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, verwandelt sich die Opiansäure in eine rothe Substanz, welche die Mordants färbt und von **Anderson** für **Alizarin** gehalten wird:

$$C_{10}H_{10}O_5 - 2H_2O = C_{10}H_6O_3$$

h) **Harmala-Alkaloide.** — Die Samen der südrussischen Steppenpflanze Peganum Harmala enthalten zwei farblose Alkaloide (in Gestalt von phosphorsauren Salzen), das **Harmalin** $C_{13}H_{14}N_2O$ und das **Harmin** $C_{13}H_{12}N_2O$, aus denen sich durch geeignete Behandlung ein rother, unter dem Namen **Harmala-Roth** bekannter Farbstoff herstellen läßt.

Man extrahirt den gepulverten Samen mit Wasser, das mit Essigsäure oder Schwefelsäure angesäuert ist, und setzt zu der Flüssigkeit Kochsalz hinzu. Die beiden Alkaloide werden als chlorwasserstoffsaure Verbindungen ausgeschieden, da diese in kochsalzhaltigem Wasser unlöslich sind. Der Niederschlag wird mit konzentrirter Kochsalzlösung ausgewaschen, in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und die Alkaloide aus der Lösung durch Ammoniak ausgeschieden. —

Unter dem Einfluß oxydirender Agentien verwandelt sich das Harmalin in einen rothen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Farbstoff, der auch direkt aus den Samen erhalten werden kann.

Goebel[1]) und **Fritzsche**[2]) haben zuerst die Aufmerksamkeit der Fabrikanten auf diesen Farbstoff gelenkt. Nach **Fritzsche** läßt man Harmalasamen in einer verschlossenen Flasche mit $\frac{1}{2}$ Theil 80prozentigem Alkohol angefeuchtet 1 bis 2 Wochen stehen. — Das Harmalaroth wird aus der Lösung in Säuren durch Alkalien als ein in Wasser schwer löslicher, flockiger, nicht krystallinischer Niederschlag ausgeschieden, welcher beim Trocknen seine schöne rothe Farbe verliert und dunkler und grünschillernd wird.

H. Schlumberger und **Dollfus jun.**[3]) haben sich gleichfalls mit dieser Frage beschäftigt. Sie haben gefunden, daß die Samen an Wasser einen gelben Farbstoff abgeben, während man mit Alkohol

---

[1]) Revue scientifique, Bd. VII, pag. 370. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXVIII, pag. 363. — **Dingler's** polytechn. Journal, Bd. LXXXI, pag. 305.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXII, pag. 319. — Journal für praktische Chemie, Bd. XLIII, pag. 155.

[3]) Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd. XVI, pag. 541. — **Dingler's** polytechn. Journal, Bd. LXXXIX, pag. 380; Bd. CXVI, pag. 408.

je nach dem Umständen, unter welchen der Samen aufbewahrt wurde, bald eine gelbe, bald eine rothbraune Lösung erhält. Läßt man den gepulverten und angefeuchteten Samen 2 Tage lang an der Luft liegen und behandelt ihn alsdann mit Alkohol, so bildet sich eine gelbe Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen Dichroismus zeigt. Zwischen das Sonnenlicht und das Auge gehalten, erscheint sie gelb, bei jeder anderen Stellung grün. Nach fünftägigem Maceriren färbt sich die anfänglich gelbe alkoholische Lösung allmälig ziemlich intensiv rothbraun.

Durch Behandlung desselben Samens, der mit schwach ammoniakalischem Wasser angefeuchtet war, mit kaltem Alkohol wurde eine Lösung von ziemlich reiner rother Farbe erhalten.

Um zu ermitteln, wie viel Farbstoff der Samen der Harmalaraute liefern kann, wurden 70 Gramm davon pulverisirt und mit 10 Gramm Wasser und 5 Gramm Ammoniak angefeuchtet. Nach 4 Tage langem Stehen an der Luft wurde mit kaltem Alkohol ausgelaugt und dieser verdunstet. Es blieben 11,21 Gramm des rothen Farbstoffes zurück, also 16 Prozent von der angewendeten Menge Samen.

Das rothe Pigment ist schwer löslich in Wasser und Aether, in konzentrirter Schwefelsäure löst es sich, ohne Veränderung zu erleiden oder sich zu zersetzen, mit olivengelber Farbe auf; kalte Essigsäure löst es in der Kälte ebenfalls ohne Veränderung. Ueberschüssige kohlensaure Alkalien verändern seine Farbe in Braun, ohne es jedoch zu lösen; Ammoniak fällt den rothen Farbstoff und löst das gelbe Pigment auf. Bei 40° nimmt das Harmalaroth eine bräunliche Farbe an und wird bei 100° vollständig braun, bei noch stärkerem Erhitzen verkohlt es vollständig unter Entwicklung von Ammoniak und dunkelbraunen Dämpfen, die sich zu Tropfen verdichten, ohne im geringsten zu krystallisiren.

Schlumberger und Dollfus haben das Färbevermögen des Harmalaroth untersucht, indem sie als Farbflotte eine mit Wasser verdünnte 25° bis 40° warme alkoholische Lösung des Farbstoffes anwendeten, und erlangten folgende Resultate:

Thonerde, Eisen und Zinnmordants nehmen den Farbstoff nicht an.

Baumwolle zieht die Farbe nur wenig an und färbt sich erst dann, wenn sie mit einem großen Ueberschuß derselben behandelt wird. Die Nüance ist um so schöner, je heller sie ist. In einem satten Bade gefärbt, bekommt die Baumwolle eine Weinhefenfarbe; enthält die Farbflotte hingegen weniger Farbstoff, so entsteht eine sehr reine rosenrothe Nüance. Man kann die Stoffe bei gewöhnlicher Tempe-

ratur färben, indeß begünstigt ein Erwärmen des Bades bis auf 25° bis 40° die Fixirung des Roth; bei 50° bis 100° werden die Farben trübe und bräunlich.

Wolle und Seide färben sich ebenso wie Baumwolle; die Farben, welche sie annehmen, unterscheiden sich aber von den auf Baumwolle erzeugten dadurch, daß sie dunkler werden können, ohne sich zu trüben; ihre Färbung wechselt von einem schönen Amaranthroth bis zum Ponceauroth.

Die mit dem Farbstoff aus Peganum Harmala erzielten Farben besitzen wenig Aechtheit; der Luft ausgesetzt, verlieren die gefärbten Zeuge jede Spur von Roth und werden gelb; letztere Farbe verändert sich im Verlauf von 8 Tagen nicht mehr. Ein kochendes Seifenbad entzieht den Zeugen den Farbstoff mit größter Leichtigkeit. Alkalien, Ammoniak und kohlensaure Alkalien machen die Farbe, wie oben bereits gesagt, dunkler und mehr braun.

Taucht man die Gewebe in eine rein alkoholische Lösung des Farbstoffes, so bemerkt man, daß Seide und Wolle trübe und gelbliche Farben annehmen; dies rührt davon her, daß sich auch das gelbe Pigment auf den Stoffen niederschlägt, welches durch wiederholtes Waschen mit Wasser nicht entfernt werden kann. Baumwolle hingegen nimmt nur den rothen Farbstoff an, und ein einfaches Waschen genügt, um den gelben Farbstoff, der zu ihr keine Verwandtschaft hat, zu entfernen. Das Gewebe nimmt eine reine rosenrothe Farbe an. Die Druckversuche haben keine genügenden Resultate ergeben. Das Harmalaroth ist also bei diesen vielfachen Uebelständen für die Praxis bis jetzt noch nicht verwendbar.

Wir hatten uns bei der Besprechung der Farbenerscheinungen, welche die Pflanzenalkaloide zeigen, die Aufgabe gestellt, darzulegen, daß diese Körper, ebenso wie das Anilin und das Naphtylamin, ein Bestreben haben, Farbstoffe zu liefern. Man benutzt dieses Verhalten meistens als Mittel, die einzelnen Verbindungen neben anderen Körpern nachzuweisen. Gegenwärtig sind diese Reaktionen nur von rein theoretischem Interesse, zumal die meisten Alkaloide ziemlich schwierig und nur in verhältnißmäßig kleinen Mengen dargestellt werden können und deshalb noch zu hoch im Preis stehen, als daß man sie in der Praxis verwenden könnte. Vielleicht ist jedoch die Zeit nicht fern, wo es gelingt, diese Alkaloide durch Synthese in größeren Massen darzustellen, und dann wird jedenfalls die Industrie auch diese Produkte zu ihren Zwecken verwerthen.

Sechstes Buch.

Vegetabilische und thierische Farbstoffe.

Nach der in den meisten Lehrbüchern unseres Faches üblichen Methode müßten wir an dieser Stelle allgemeine Betrachtungen über die Merkmale und Eigenschaften dieser wichtigen und in hohem Grade interessanten Körper anknüpfen; doch dürfte es unsrer Ansicht nach besser sein, derartige Auseinandersetzungen erst nach der genaueren Beschreibung jedes einzelnen Farbstoffes anzufügen. Es scheint uns dies insofern zweckmäßiger, als wir uns dann auf eine größere Anzahl von Thatsachen stützen können, ohne befürchten zu müssen, daß wir uns auf einem noch unbekannten Gebiet bewegen.

Aus Mangel an anderen verbindenden Gliedern oder wichtigen und allgemeinen Beziehungen ordnen wir die natürlichen organischen Pigmente nach der ihnen eigenthümlichen Farbe.

Erstes Kapitel.

Rothe, purpurfarbene, rothviolette Farbstoffe. — Krapp (Färberröthe) und verschiedene Rubiaceen. — Cochenille, Kermes, Lac lac. — Blauholz. — Rothhölzer, Fernambukholz, Brasilienholz, St. Marthenholz, Limaholz, Sapanholz. — Sandelholz. — Alkannawurzel. — Orseille und verschiedene Flechtenarten. — Safflor rc.

Krapp (Färberröthe) und verschiedene Rubiaceen.

„Von allen in der Färbekunst verwendeten Substanzen verdient wol keine so sehr unsere Aufmerksamkeit als der Krapp, der jetzt eine so allgemeine Anwendung findet, daß er die Grundlage von fast allen unseren Farbebädern bildet“.... Mit diesen Worten beginnt Koechlin=

Schouch eine im Jahre 1828 in den Bulletins de la société industrielle de Mulhouse veröffentlichte Arbeit [1]), die wol am meisten zur Vermehrung unserer Kenntnisse über diesen Gegenstand beigetragen hat. Auch heut noch haben diese Worte ihre völlige Geltung, trotz des plötzlichen und unerwarteten Auftretens der Anilinfarbstoffe.

Der Krapp verdankt diesen dauernden Erfolg der Schönheit und Aechtheit, welche die aus ihm dargestellten Farben auszeichnen.

Durch Veränderung der Mordants ist man im Stande, rothe, rosa, schwarze, violette, lila und dunkelbraune Farben darzustellen. Man darf daher mit Gewißheit annehmen, daß die Krappfarbstoffe noch lange zu den wichtigsten und interessantesten Materialien in der Färberei und im Zeugdruck gehören werden, und daß die kostbare Farbwurzel nicht verdrängt werden wird durch die vielleicht nahe bevorstehende Entdeckung des künstlichen Alizarins, d. h. derjenigen Verbindung, welche dem Krapp seine Eigenschaften ertheilt.

Geschichtliches. — Der Krapp, Färberröthe, Röthe, (Garance, Madder) ist die Wurzel von einer in der Botanik mit dem Namen Rubia bezeichneten perennirenden Pflanze, die im mittleren Asien und südlichen Europa einheimisch ist.

Linné beschreibt sechs Arten der Pflanze.

1) Rubia tinctorum, gemeine Färberröthe, mit zwei Abarten, die angebaute und die wilde, welche in den meisten Gegenden Europas angetroffen wird.

2) Rubia peregrina, fremde Färberröthe. Sie wächst in Persien, Piemont, im südlichen Frankreich und auf Minorka.

3) Rubia lucida, glänzende Röthe, auf Majorka einheimisch.

4) Rubia angustifolia, schmalblättrige Röthe, auf Majorka.

5) Rubia cordifolia, herzblättrige Röthe auf Minorka, in China, Japan und Sibirien.

6) Rubia manjith, in Ostindien.

In der Levante wurde die Krapppflanze schon in den frühesten Zeiten angebaut, namentlich in der Gegend von Adrianopel, Smyrna und auf der Insel Cypern. Nach den Angaben von Dioskorides und Plinius wurde sie bereits von den Aegyptern, Persern und Indern angewendet. Man findet mitunter noch gefärbte Stoffe

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, 1828, pag. 175, No. 2. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. XXVII, pag. 218.

von ziemlich altem Ursprung, deren Farbe es beweist, daß die Alten schon eine völlige Kenntniß des Färbens mit Krapp besaßen.[1])

Die Griechen und Römer kannten die Pflanze unter dem Namen Erythrodanon (ἐρυθρόδανον oder ἐρευθέδανον) und Rubia. Das französische Wort „Garance" stammt von dem Wort Verantia oder Varantia, mit welchem Namen man im Mittelalter die Wurzel bezeichnete, und der rothe Farbe oder wahre Farbe bedeutet; ob das deutsche und holländische „Krapp" und „Grapp" ebendaher stammen, ist zweifelhaft.

Aus der Levante kam sie nach Italien, namentlich nach Toskana, und schließlich nach Gallien. Um die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts fingen die Holländer an, sich mit ihrer Kultur zu beschäftigen, nachdem sie zum zweiten Mal aus Frankreich verschwunden war. Karl V. führte den Krappbau im Elsaß ein, Colbert im Jahre 1766 in der Gegend von Avignon im südlichen Frankreich, wo er jedoch erst durch die Bemühungen des Staatssekretärs Bertin im Jahre 1789 von wirklicher Bedeutung wurde; nach einer anderen Angabe kam die Kultur des Krapps durch Franzen, Landwirth zu Hagenau, um 1760 im Elsaß auf. Die ersten Versuche, Krapp in der Umgegend von Avignon anzubauen, soll man dem katholischen Geistlichen Joseph Alten (1762 bis 1774) verdanken. — Erst weit später finden wir den Krapp in Norddeutschland.

Die Gegenden, in welchen jetzt der Krappbau hauptsächlich betrieben wird, sind das südliche Frankreich, der Elsaß, besonders Bas-Rhin, und die Umgegend von Avignon, Sicilien, Toskana, Oestreich, Ungarn, das Banat, Holland (Provinz Zeeland), die Insel Schoven, Belgien, Schlesien (Umgegend von Breslau), Baiern, am Finowkanale bei Neustadt-Eberswalde; der Kaukasus, Ostindien, Nord- und Süd-Amerika, Algerien.

Die in den verschiedenen Ländern hauptsächlich angebauten Arten sind: Rubia tinctorum (am meisten verbreitet), Rubia cordifolia und Rubia peregrina. —

Botanische Merkmale der Rubia tinctorum.

Die Färberröthe ist eine krautartige Pflanze aus der Familie der Rubiaceen Rubiaceae (Jussieu), unter welchen besonders Galium, Asperula und Crucianella zu bemerken sind. Der Stengel ist kraut-

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. I, pag. 176.

artig und an den vier Kanten mit kleinen zurückgebogenen Stacheln besetzt, wodurch sich die Pflanze rauh und klebrig anfühlt.

Die Blätter sind lanzettförmig, gegenüberstehend oder quirlständig, an beiden Enden verschmälert, spitz, kahl, am Rande und am Kiele mit hakenförmigen Stacheln besetzt, die untersten der stengelständigen vierfach, die übrigen sechsfach, die astständigen fünf- und vierfach, die blüthenständigen zweifach gegenüberstehend. Die Blumen sind gestielt, fast doldentraubenständig, gipfelständig an der Spitze des Stengels, mit denen der obersten Aeste zuweilen gleichsam eine beblätterte Rispe bildend. Die Blumenstiele sind meist breitheilig und mit kleinen Stacheln besetzt. Der Kelch ist eine überständige, sehr kleine unvollkommene fünf-, seltner vierzähnige Blüthendecke. Die Blumenkrone ist einblättrig, fast glockenförmig, meist fünf-, seltner vierspaltig, laureolagelb. Die Blüthe hat fünf, seltner vier pfriemförmige kurze Staubfäden, die Staubkölbchen sind zweifächrig, dicht über der Basis mit dem Rücken an der Spitze des Staubfadens befestigt. Der Fruchtknoten ist unterständig, zweilappig, zweifächrig, der Griffel tief zweitheilig, die Narben fast kopfförmig. Die Frucht besteht aus zwei schwarzen, anfangs röthlichen Beeren, deren jede einen Samen enthält; letzterer ist rundlich, auf einer Seite gewölbt, auf der andern mit stark vertiefter Grube.



Fig. 1.

Die Länge und Größe der Wurzel hängt von dem Alter der Pflanze und dem Terrain ab, auf welchem sie gezogen ist. Die Wurzel ist eine sogenannte faserige Wurzel, die außer einem knotig gebogenen, etwa federspulendicken kriechenden Hauptstamm (Wurzelstock) zahlreiche dünne Fäserchen trägt, die keinen Farbstoff enthalten; sie erreicht eine Länge von mehreren Decimetern und geht ziemlich tief in den Boden.

Wie alle derartigen Wurzeln, besteht die Stammwurzel aus drei verschiedenen Theilen, Oberhaut, Rindenparenchym und dem mittleren holzartigen Theile. Das Verhältniß, in welchem diese drei Theile zu einander stehen, schwankt mit dem Alter und der Größe der Wurzel.

Im Durchschnitt fand Ed. Koechlin[1]) in 100 Theilen frischer Wurzel

[1]) Dingler's polyt. Journal, Bd. LII, pag. 204. — Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. VII, pag. 123.

Fleischige Theile .... 90,36, die getrocknet nur 16,94 Theile ausmachten.
Holzige Theile ..... 9,64, die getrocknet nur 4,68 Theile ausmachten.

Das ganze Färbevermögen der Pflanze ist in der Wurzel konzentrirt, indeß bezeichnet man mit dem Namen „Krapp“ sowol die ganze Pflanze als auch die getrocknete und gemahlene Wurzel, wie sie in den Handel kommt oder zur Verwendung gelangt. — Die Wurzeln nennt man Alizari, auch Lizari.

In der nachstehenden Monographie werden wir hauptsächlich die von Avignon, aus dem Elsaß, Holland und Belgien stammenden Produkte näher ins Auge fassen und in ihrem theoretischen und praktischen Verhalten einem eingehenderen Studium unterwerfen.

Kultur des Krapps im Departement Vaucluse. — Die am besten zum Anbau von Krapp geeigneten Landstriche sind die alten ausgetrockneten Sümpfe, welche bei Isle à Entraigues beginnen und sich die Sorgue entlang erstrecken und unter dem Namen Paluds bekannt sind. Die Erdart enthält eine beträchtliche Menge Humus und besteht fast gänzlich aus kohlensaurem Calcium; sie ist sehr zerreiblich und im trocknen Zustande fast weiß, während sie im feuchten Zustande braun aussieht. Sie enthält Ueberreste von Muscheln. H. Schlumberger[1]) hat die Erde von mehreren Distrikten von Avignon, in denen Krappbau getrieben wird, untersucht und in 100 Theilen der bei 100° getrockneten Erde gefunden:

	Paluddistrikt.		Erde eines Distrikts, wo man rosenrothen Krapp erntet (dunkler als der von Palud).	
	I.	II.	Gute Qualität.	Schlechteste Qualität.
Kohlensaures Calcium ..	93	60	38	7
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche Theile	6	5	50	90
	Spuren von Eisenoxyd.		Etwas Eisenoxyd.	

Die aus diesen Gegenden stammenden Wurzeln sind im Handel unter dem Namen Palud oder Paludalizari (Alizaris Palud) bekannt. Die Alizari von Avignon enthalten sehr häufig betrügerischer Weise auch die Stengel der Pflanze; die Stengel werden nämlich alle Jahr mit Erde bedeckt und erlangen hierdurch wol das Aussehen der Wurzel, nicht aber die färbende Kraft derselben, und durch dieses Ver-

mehren seiner Waare verschlechtert der Anbauer natürlich die Qualität derselben.

Der Palud ist sehr reich an Farbstoff und im Innern röthlich gefärbt, während die aus einem thonigen Boden stammenden Wurzeln eine gelbe Farbe besitzen und sich mehr oder weniger den Paludwurzeln nähern, je nachdem sich der Boden, auf dem sie gewonnen sind, in seiner Zusammensetzung der des Paluddistrikts nähert. Letztere Sorte ist im Handel unter dem Namen rosenrother Krapp bekannt. Im Allgemeinen ist der Boden einer derartigen Kultur um so günstiger, je mehr er den Bedingungen der Temperatur, Feuchtigkeit und sonstigen Umständen entspricht, die zur Entwicklung der Pflanze nothwendig sind. — Wird der Krapp in einem zu feuchten Boden angebaut, so wird die Pflanze von einer furchtbaren Krankheit, dem Farum, heimgesucht, die namentlich in der heißeren Jahreszeit sehr verheerend auftritt; in zu trocknen Gegenden ist die Vegetation nur sehr schwach. Auch die Temperatur ist wahrscheinlich auf die Entwicklung der Pflanze von Einfluß, wenigstens scheint darauf die Beobachtung hinzuweisen, daß die Wurzeln der in bergigen Gegenden angebauten Pflanzen gelb gefärbt sind, während die in ebenem Terrain gewonnenen eine mehr oder weniger röthlich gelbe Farbe besitzen. Ein leichter, lockrer Boden begünstigt nicht allein die Entwicklung der Wurzel während der Vegetation, sondern erleichtert auch das Ausziehen derselben, und dies ist eine sehr kostspielige Arbeit, welche den Preis des Krapps bedeutend vertheuert.

Während des Herbstes wird der Erdboden bis zu einer Tiefe von 60 bis 70 Centimeter sorgfältig durchgearbeitet und bleibt den Winter hindurch in diesem Zustande den Einflüssen der Witterung ausgesetzt. Im Monat März wird das Feld mit Schafmist gedüngt, darauf gut umgegraben, um die Erde mit dem Dung zu mischen, schließlich ebnet man den Boden mit der Egge und schreitet zur Aussaat. Zu diesem Zweck gräbt man von Nord nach Süd laufende Furchen aus, in welche die Samen ausgestreut werden. Die aus der zweiten Furche ausgeworfene Erde wird zur Bedeckung des Samens der ersten verwendet, und so fort bis zur dritten oder vierten Furche, welche nicht besät wird. Das Letztere hat den Zweck, den nöthigen Raum zum Beschütten und Bedecken der Pflanze während der rauhen Jahreszeit zu gewinnen. Auf die Are Feld braucht man ungefähr 1,5 Kilogramm Samen; der Durchschnittspreis für das Kilogramm beträgt 0,50 Francs.

Sollte nach dem Eintritt des Keimens, das in vierzehn bis

zwanzig Tagen beginnt, die Trockenheit des Bodens so groß sein, daß die jungen Pflanzen denselben nicht durchbrechen können, so zieht man eine mit Spitzen versehene Walze oder einen eisernen Rechen über das Land, um die Erde aufzulockern und das Hervortreten der jungen Pflanzen zu erleichtern. In einigen Gegenden zieht man es vor, im Herbste in derselben Weise wie beim Säen junge Wurzeln in die Furchen zu stecken.

Gleichzeitig mit dem Krapp schießen aber eine große Menge von anderen Pflanzen empor; man muß alsdann zum Jäten schreiten, d. h. alle fremden Pflanzen sorgfältig entfernen. Diese Operation muß so oft wiederholt werden, als sich auf dem Acker noch Unkraut zeigt.

Die Pflanzen kommen im Juli zur Blüthe; die nach dem Abblühen sich bildenden Samenkapseln werden Mitte August eingesammelt; man schneidet die Stengel mit der Sichel ab und legt sie zwei bis drei Tage an die Sonne, um das Ablösen der Samenkörner zu erleichtern, die dann einfach ausgedroschen werden. Stengel und Blätter sind ein treffliches Viehfutter.

Die Ernte findet im Monat September statt, wo die Wurzel also ein Alter von 18 Monaten erreicht hat; manche Landwirthe lassen sie indeß noch ein Jahr länger in der Erde. Nach dem Einsammeln läßt man die Wurzeln an der Sonne trocknen, indem man sie an der Erde ausbreitet. Auf die Hektare Feld rechnet man einen Ertrag von 3000 bis 6000 Kilogramm trockne Wurzeln.

Der Durchschnittspreis für 100 Kilogramm lufttrockne Krappwurzel stellt sich auf 65 bis 70 Francs. Das Departement Vaucluse liefert jährlich ein Quantum Krapp von 25 bis 30 Millionen Francs an Werth.

Krappkultur in Zeeland. — In Holland benutzt man zum Anbau des Krapps das aufgeschwemmte Land, welches mit einer ungefähr zwei Meter dicken Lage von lettenartigem Boden bedeckt ist, der von dem Schlammabsatz an der Mündung der Flüsse herrührt; er enthält viel organische Bestandtheile. Die Erde von Hassel, welche zur Kultur des Belgischen so wie des Zeeländischen Krapps dient, enthält nach Schlumberger's Untersuchung wenig oder gar keine kalkartigen Bestandtheile. Ist der Boden durch den fortwährenden Absatz von Schlamm so hoch geworden, daß er selbst bei hoher Fluth unbedeckt bleibt, und wenn Gras an Stelle der Binsen zu wachsen beginnt, dann umgiebt man das Terrain mit einem starken Damm, um das Eindringen des Seewassers bei Stürmen zu verhindern, theilt

das Land durch parallele Gräben in einzelne Beete ab und kultivirt den Boden zehn Jahre lang, bevor man mit der Anpflanzung von Krapp beginnt.

Nach Verlauf dieser zehn Jahre wird die Erde bis zu einer Tiefe von 10 bis 12 Zoll durchgearbeitet, mit einer Walze geebnet und alles Unkraut sorgfältig entfernt. Die Holländer säen den Krapp nie, sondern pflanzen ihn durch Ableger fort. Zu diesem Zweck theilt man im Monat April das Terrain in kleine 70 Centimeter breite Beete und setzt in drei, je dreißig Centimeter von einander abstehende Querreihen je vier Schößlinge in einer Entfernung von 12 Centimeter. Diese Ableger sind die Nebensprossen von guten einjährigen Pflanzen, welche man ordentlich und sorgfältig in Körbe legt und recht frisch erhält, damit sie vor dem Einpflanzen nicht vertrocknen.

Ist das Erdreich zur Zeit, wo man die Schößlinge gepflanzt hat, feucht, so wachsen sie schön heran; ist aber der Boden etwas trockner, so haben sie bald Wasser nöthig, oder es sterben viele ab, die sorgfältig ersetzt werden müssen. Mitunter pflanzt man die Setzlinge vorher in eine angefeuchtete Mischung von guter Erde mit etwas verfaultem Mist und bringt sie so vorbereitet in den Acker.

Nach dem Stecken hat man weiter nichts zu thun, als das Land rein und von Unkraut frei zu halten. Im November haut man den oberen Theil der Pflanzen, wenn sie zu viel Blätter getrieben haben, mit einer Sense ab, oder man läßt die Stengel vollständig absterben und bedeckt die Wurzel durch einen Wendepflug mit einer 10 bis 12 Centimeter dicken Erdschicht, um sie gegen den Winterfrost zu schützen und um ihnen eine Erdlage zu geben, in welcher die Sprößlinge zu den künftigen Ernten treiben können. Im Frühjahr wird das Feld wieder offengelegt, gereinigt und wieder wie im ersten Jahre behandelt; läßt man die Wurzeln drei Jahre in der Erde, so werden sie auch im zweiten Winter mit einer Erdschicht bedeckt.

Gegen Ende August oder Anfang September beginnt die Krappernte; die zweijährigen Wurzeln sind bis zu einer Tiefe von 10 bis 18 Centimeter, die dreijährigen von 16 bis 20 Centimeter eingedrungen. Man legt die Wurzeln, so wie man sie aus der Erde zieht, in Häufchen und läßt sie bis zum Abend abwelken; dann schichtet man sie in größere Haufen und läßt sie drei bis vier Tage an der Luft liegen, wodurch die Wurzeln, indem ein Theil ihres Saftes vertrocknet, biegsam und nicht so leicht zerbrechlich werden; hierauf schafft man sie zur weiteren Verarbeitung in die Darren. Der Anwuchs des Krapps

ist so schnell, daß eine Fläche von 50700 holländischen Quadratschuhen gutem Boden bei guter Ernte 2000 Pfund Wurzeln und bisweilen noch mehr liefert.

An derselben Stelle kann der Krapp nur alle zehn Jahre angebaut werden, weil er den Boden zu sehr erschöpft.

In den Onrust polder läßt man die Pflanze nur zwei Jahre lang in der Erde, weil die Wurzeln bei zu tiefem Eindringen in den Boden leicht einen mit dem Meer kommunizirenden Wasserzufluß öffnen und so das ganze Feld unter Wasser setzen könnten.

In guten Jahren produzirt das Onrust 6000 Kilogramm rohen Krapp oder ungefähr 1000 Kilogramm verkäuflichen Krapp per Hektare, indessen kann der Rohertrag auch bis auf 2500 Kilogramm sinken.

Im Durchschnitt produziren Zeeland, Geldern und die Gegenden um die Meuse 6 Millionen Kilogramm. Der Ertrag schwankt je nach dem Ausfall der Ernte zwischen 3 und 7 Millionen.

Krapp-Kultur im Elsaß. — Im Elsaß wurde der Krappbau im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts durch Frantzen und Hofmann eingeführt. Der dazu verwendete Boden besteht im Allgemeinen aus einem thonhaltigen, von Kalkerde freiem Sande. Man gewinnt den Krapp entweder durch Aussaat, wie im Departement Vaucluse, oder durch Setzlinge, wie in Holland.

In Schlesien wurde der erste Anbau von Krapp durch eine Tuchmacherin Hüller im Jahre 1507 in der Umgegend von Breslau eingeführt. Man unterscheidet zwei Arten desselben, die Sommerröthe, welche Anfang Sommer aus der Erde genommen, und die Herbströthe, die im September geerntet wird.

Die Wurzeln der morgenländischen Krapppflanze (Rubia peregrina), von den Arabern Foyoy oder Fouoy genannt, haben weniger Fleisch als die zeeländischen, sind aber diesen in mancher Hinsicht vorzuziehen. Sie werden erst im fünften oder sechsten Jahre eingeerntet.

Der ostindische Krapp (Rubia Manjith, Mungéet, Manjeha, sanskr. Majishthä), hat meistentheils 6 bis 8 Fuß in der Länge und im Durchschnitt den doppelten Umfang eines Gänsekieles der Stengel wird gewöhnlich mit dem oberen Theil der Wurzel, die 1 oder 2 Zoll lang und ungefähr zweimal so dick ist als der Stengel, abgeschnitten. Sie kommen kreisförmig zusammengewunden in losen Bündeln in den Handel.

Darstellung des Krapppulvers oder des käuflichen Krapps. — Das in der Färberei verwendete, aus der Wurzel der

Rubia tinctorum dargestellte Produkt führt im Handel den Namen Krapp. Die nachfolgenden Angaben über die Bereitung dieser wichtigen Substanz verdanken wir einer Mittheilung von Pernod, einem Fabrikanten zu Avignon.

In der Umgegend von Avignon wird die Krappwurzel unmittelbar nach der Ernte an der Luft getrocknet. Ebenso verfährt man in Italien, Spanien und Algerien. —

Im Kaukasus wäscht man die Wurzeln mit Wasser, um die anhängende Erde zu entfernen, bringt sie hierauf in Gruben, in welchen man vorher einige Holzscheite verbrannt hat, bedeckt sie mit Erde und läßt sie in diesem Zustande fünf bis sechs Monate liegen. Durch dieses Liegen in der Erde verliert die Wurzel fast den ganzen in ihr enthaltenen Zucker, und man braucht sie nur noch längere Zeit der Luft auszusetzen, um sie vollständig zu trocknen, was mit der größten Leichtigkeit erfolgt.

Der so präparirte Krapp ist unter dem Namen Marena bekannt; er besitzt ein doppelt so großes Färbevermögen als der Avignoner Krapp.

Im Elsaß und in Holland erfolgt das Trocknen in Trockenstuben. Die aus der Umgegend von Avignon in den Handel kommende Krappwurzel ist noch nicht vollkommen trocken; sie enthält noch 16 bis 18 Prozent Wasser, von welchem sie nur durch ein- bis zweitägiges Trocknen in Trockenstuben, die bis auf 50° bis 60° erwärmt sind, befreit werden kann. Außerdem enthält sie noch 3 bis 4 Prozent Erde und 2 bis 3 Prozent Wurzelfäserchen, deren Färbekraft bedeutend geringer ist als die des Wurzelstockes.

Die Wurzelfäserchen (barbennes, poils) werden mit 10 bis 12 Francs per 100 Kilogramm bezahlt, während der Preis der Alizari sich auf 65 bis 70 Francs stellt.

Die Alizari aus der Levante und aus Neapel kommen in vierseitigen Ballen von 400 bis 500 Kilogramm Gewicht auf den Markt von Avignon; sie sind von Schmutz und Fäserchen fast vollständig frei und enthalten 12 bis 14 Prozent Wasser, das sie in den auf 50° bis 60° erwärmten Trockenstuben verlieren. Die Alizari aus Avignon werden in Ballen von 90 bis 100 Kilogramm versendet.

In den Fabriken schichtet man sie in großen Magazinen vor Feuchtigkeit geschützt auf; sie lassen sich so mehrere Jahre aufbewahren und erleiden dabei nur einen geringen Verlust an Gewicht durch vollständigeres Austrocknen.

Die Darstellung des Krapppulvers geschieht auf Wassermühlen.

Im Departement Vaucluse existiren nicht weniger als 50 Fabriken, welche im Jahre ungefähr 8 Monate bei Tag und Nacht arbeiten, 40 Millionen Kilogramm Wurzeln vermahlen und 33 Millionen Kilogramm in der Färberei verwendbares Krapppulver liefern. Neben diesen Quantitäten verarbeiten jene Fabriken alle die Wurzeln, welche ihnen aus Neapel und aus der Levante übersendet werden. Die aus Neapel stammenden werden in Avignon hauptsächlich zur Fabrikation von Garancin verarbeitet.

Wegen der Hartnäckigkeit, mit welcher der Krapp Feuchtigkeit zurückhält, läßt er sich erst nach völligem Austrocknen in feines Pulver verwandeln. Die Wurzeln werden deshalb vor dem Mahlen in zweckmäßig eingerichteten gewölbten Trockenstuben oder Darren (étuves, séchoirs) ausgetrocknet, die aus Mauerwerk aufgeführt und mit eisernen Thüren versehen sind.

Die Form, die Größe und die Anzahl dieser Trockenstuben steht selbstverständlich im Verhältniß zu der Größe der Fabrik; sie bestehen aus zwei oder mehreren Etagen, die durch ein Gitterwerk von Holz oder Eisen von einander getrennt sind. Die Wärme wird der Darre durch einen eisernen oder gemauerten Ofen mitgetheilt, der mehrere Ableitungsröhren hat und mit Steinkohlen oder Torf geheizt wird; er steht in dem unteren Geschosse der Trockenstuben. Die Leitungsröhren sind so angebracht, daß sie von dem kreisförmigen Feuerherd auslaufen und sich immer in einer schiefen Ebene von der Mitte des Feuerherdes bis zum oberen Theile erheben. Die beiden Etagen kommuniziren im Innern durch eine hölzerne Treppe, welche das Arbeiten in den Darren erleichtert. Die Wurzeln werden auf dem Gitterwerk der ersten und zweiten Etage in einer 30 bis 50 Centimeter dicken Schicht ausgebreitet und je nach der Dicke der Lage 24 bis 48 Stunden einer Temperatur von 50° bis 60° ausgesetzt. Selbstverständlich ist dabei die größte Vorsicht zur Verhütung von Feuersbrünsten nöthig.

An Orten, wo man derartige Anlagen noch nicht besitzt, pflegt man das Trocknen auch wol in Backöfen vorzunehmen, nachdem das Brod herausgenommen ist. Dieses Verfahren ist indeß nicht zu empfehlen, weil die Schönheit des Krapps darunter leidet; denn die Temperatur ist meist noch zu hoch und kann nicht so leicht wie in den Trockenstuben regulirt werden.

Wenn die Wurzel trocken ist, öffnet man eine Fallthür der unteren Etage und läßt sie in die Reinigungsräume (salles à rober) herabfallen, mit denen die Mahlgänge in Verbindung stehen.

Beim Reinigen werden die Wurzeln in kleine Stücke von

1 bis 2 Centimeter Länge zerbrochen, von dem anhaftenden Schmutz und der Erde, so wie von den Wurzelfäserchen und der Epidermis befreit. Dies geschieht auf einer kleinen Mühle von Holz oder Stein, welche die Krappwurzeln zwar zerkleinert, jedoch nicht so schwer ist, daß sie dieselben vollständig in Pulver verwandelt. Das hierbei erhaltene Produkt kommt in die Siebmaschinen, die mit Drahtgaze von verschiedener Stärke bespannt sind; die eine Hälfte enthält ziemlich feine Gaze (Nr. 60) und läßt nur die Erde hindurchfallen, während die andere Hälfte mit ziemlich grober Gaze bespannt ist, so daß wol die Epidermis und die Wurzelfäserchen hindurchgehen können, die Krappwurzel dagegen zurückgehalten wird, welche nun vollständig gereinigt die Maschinen verläßt. Der Abgang beträgt ungefähr 2 bis 4 Prozent erdige Theile und 2 bis 3 Prozent Epidermis. Das Gemisch von Wurzelfasern, Schalen und anhängendem Schmutze wird Mullkrapp (billon, garance mulle, mull madder, mullen) genannt und meist mit dem Kehricht und Staub von andern Krappsorten zusammen verbraucht. Die gewöhnlichen Sorten verarbeitet man nur auf Mullkrapp.

Die so präparirten Wurzeln kommen unter vertikale steinerne Walzwerke, welche 1,6 bis 1,8 Meter hoch und 30 bis 40 Centimeter breit sind und sich mit einer Geschwindigkeit von 22 bis 25 Umdrehungen in der Minute drehen. Das erhaltene Krapppulver wird auf einer Siebmaschine durchgesiebt und ist mehr oder weniger fein, je nach dem es direkt zur Färberei oder zur Fabrikation von Garancin verbraucht werden soll; im ersteren Falle wird Drahtgaze Nr. 60 oder 70 angewendet, während im andern Nr. 50 genügt.

Der sogenannte extrafeine Krapp besteht fast ganz aus den holzigen Theilen der Wurzel; man erhält ihn sehr leicht, wenn man die beim Mahlen zuerst erhaltenen Theile absondert, die fast nur Rindensubstanz enthalten.

Man siebt zu diesem Zweck, wenn die von dem Mullkrapp gereinigte Wurzel halb zermahlen ist, die feineren Theile von den noch nicht vollständig zerkleinerten ab; die ersteren besitzen eine braunrothe Farbe und eignen sich recht gut zur Fabrikation von Garancin, während die letzteren, auf der Mühle vollständig pulverisirt, ein sehr glänzendes rothes Pulver liefern, welches in der Färberei für gewisse zarte Muster angewendet wird. Zuweilen vermahlt man die Wurzeln, ohne sie vorher von der Epidermis zu befreien, wozu alsdann schöne und auserlesene Wurzeln genommen werden; dies ist der unberaubte Krapp

(garance non robée) im Gegensatz zu dem beraubten (geschälten) Krapp (garance robée).

Nachdem die Wurzeln vollständig zermahlen sind, mischt man die einzelnen Theile des Pulvers sorgfältig unter einander und bringt sie in große Tonnen, die 1000 bis 1100 Kilogramm fassen. So vorbereitet und vor Feuchtigkeit geschützt, kann dieses Pulver mehrere Jahre lang aufbewahrt werden. Bei gewissen Artikeln ziehen die Färber ein Pulver vor, welches ein oder zwei Jahre gelagert hat; zur Darstellung von Garancin ist es gleichgiltig, ob man alten oder frischen Krapp verarbeitet.

100 Kilogramm lufttrockne Wurzeln liefern 80 bis 83 Kilogramm Pulver. Die Paludwurzeln erleiden in der Trockenstube einen größeren Verlust als die auf Kalkboden gezogenen.

Die Kosten des Vermahlens betragen 2 bis $2\frac{1}{2}$ Francs per 100 Kilogramm Pulver, je nach der Sorgfalt, mit welcher die Operation ausgeführt wird, oder der Länge der Zeit, welche die Arbeit erfordert.

Die Krappsorten sind nach ihrem Ursprung sehr verschieden. Nach dem Klima, der Natur des Erdbodens, der Kultur und der Spezies der Pflanze zeigen sie in ihrer chemischen Konstitution, ihrem Färbevermögen oder der Aechtheit der Nüancen, welche sie beim Färben liefern, große Verschiedenheiten. Wir werden auf diese Eigenthümlichkeiten eingehender zurückkommen, wenn wir uns erst eine genauere Kenntniß von der Zusammensetzung des Krapps verschafft haben.

Die Produkte ein und derselben Lokalität haben zur Bezeichnung der Qualität verschiedene Benennungen. Nach Persoz [1]) führt der Elsasser Krapp folgende Bezeichnungen.

a) SF oder superfeiner Krapp, welcher von ausgewählten, von den Fasern befreiten Wurzeln herstammt, die weniger holzartige Theile enthalten.

b) FF oder feiner Krapp, welcher durch Zermahlen der beraubten Wurzeln gewonnen wird und sowol starke wie schwache Wurzeln enthält.

c) MF oder mittelfeiner Krapp, zu welchem die dünnen, bei der Herstellung von SF ausgesonderten Wurzeln und die Wurzelfasern das Material liefern.

d) O oder Mullkrapp erhält man durch Vermahlen des Abganges aus der ersten Trockenstube oder aus dem Abfall, der bei dem Reinigen (robage) entsteht oder durch Vermischen dieser beiden Rückstände.

---

[1]) Traité de l'impression des tissus, Bd. I, pag. 461 und 462.

e) Zwei andere Sorten CF und CFO; es sind Mischungen von MF mit O.

f) Unter dem Namen SSF kommen einige Tonnen von reinem holzigen Pulver (die inneren Theile der dicken Wurzel) in den Handel. Diese Qualität wird für einige feine Artikel auf Wolle und Seide, so wie zur Darstellung von Krapplack gebraucht.

Der Krapp FF kann als das normale Pulver betrachtet werden und wird auch am meisten verbraucht; er beträgt ungefähr 90 Prozent des im Elsaß fabrizirten Krapps.

Die holländischen Sorten haben folgende Bezeichnungen:

Feiner beraubter Krapp (Oueberoofder) besteht aus dem einen Theil der Wurzel, wovon die Schale und das kleine Wurzelwerk abgesondert ist; er entspricht der Elsaſſer Marke SF.

Weniger beraubter Krapp (Twen en en) entspricht der Elsaſſer Sorte FF.

Unberaubter Krapp (en en en) entspricht der Elsaſſer Marke MF.

Mullkrapp (Mullen) entspricht der Sorte O.

Der Avignoner Krapp führte anfänglich dieselben Bezeichnungen wie der Elsaſſer. Man unterschied nur das gelbe Pulver, das sich mehr dem Elsaſſer Krapp näherte, von dem rothen Pulver; später bezeichnete man als: „bis zu 3, 5, 10 und 15 Prozent gereinigter Krapp" solche Wurzeln, von denen beim Entschälen ein bestimmtes Quantum Epidermis und Wurzelfasern abgesondert war; schließlich hat man eine ganze Reihe von Buchstaben gebraucht, um in den Augen des Konsumenten den Werth des Produktes zu vergrößern. [1]) Man begnügte sich nicht blos mit den Buchstaben SFFF (surfifines, vorzüglich feiner superfeiner Krapp), sondern man hatte sogar noch eine Krappsorte EXSFFF und setzte, wahrscheinlich weil sechs Buchstaben noch nicht genug waren, ein P vor, um die beste Sorte Avignoner Krapp (Palud) zu bezeichnen, so wie noch ein zweites P, um damit anzudeuten, daß es reiner Palud sei. Man hatte also PPEXSFFF, d. h. „Extrasuperfeiner ganz feiner rother reiner Paludkrapp".

Glücklicherweise ist man heutzutage von einer derartigen Lächerlichkeit zurückgekommen, und die Fabrikanten begnügen sich mit einem einzigen Buchstaben, um die Qualität ihrer Produkte zu bezeichnen.

Die frische Wurzel hat weder dasselbe Aussehen noch dieselben

---

[1]) Girardin, Technologie des Krapps; Dingler's polytechn. Journal, Bd. XCI, pag. 55 u. 141; Bd. CIII, pag. 420.

Eigenschaften wie das präparirte Pulver. Nach den Untersuchungen von Camillus Koechlin[1]) erhält man, wenn man den fleischigen Theil der frischen Wurzel auspreßt, eine saure Flüssigkeit von gelber Farbe, die jedoch an der Luft roth wird. Wird mit einer derartigen Flüssigkeit ein mit essigsaurem Aluminium mordancirtes Gewebe gefärbt, so erhält man ein helles Roth, welches bei der Passage durch Seife in ein mattes Rosa umgeändert wird. Als die verschiedenen Theile der frischen Wurzel (Stengel, ganze Wurzel, fleischiger und holziger Theil) zum Färben angewendet wurden, gaben sie stets weniger satte Farben, als wenn dieselben Theile vor dem Färben getrocknet waren; untersucht man schließlich einen ziemlich dünnen Schnitt der frischen Wurzel unter dem Mikroskop, so kann man darin keine Spur von abgesondertem Farbstoff erkennen. Der holzige Theil ist sehr porös, wie bei den meisten Pflanzen, und der fleischige Theil scheint aus einer schleimigen flüssigen Substanz zu bestehen, welche in einem Netz von Holzfäden enthalten ist, ohne eine Spur von Porosität zu zeigen.

Decaisne hat die lebende Wurzel untersucht und ist zu einem ähnlichen Schluß gekommen. Er hat gefunden, daß die Zellen mit einer gelben Flüssigkeit erfüllt sind, die um so dunkler und in einem um so reichlicheren Maße vorhanden, je älter die Pflanze ist. Die gelbe Flüssigkeit verwandelt sich bei Zutritt der Luft in eine unlösliche rothe Substanz.

Diese Farbenveränderung beweist, daß die Farbstoffe während der Bereitung des Pulvers und in Folge des Luftzutritts wichtige Veränderung erleiden, auf die wir weiter unten näher eingehen werden. Diese Modifikationen treten auch selbst lange Zeit nach dem Pulverisiren ein, wenn das Pulver in Tonnen eingeschlossen ist.

Zusammensetzung des Krapps.

Mit Ausnahme eines geringeren Gehalts an Wasser und einem verschiedenen Zustande der farbegebenden Stoffe, hat der Krapp dieselbe Zusammensetzung wie die frische Wurzel. Nach Koechlin enthält die (Elsasser) Wurzel im frischen Zustande 22 Prozent trockne Substanz, wovon 17 auf den fleischigen und 5 Prozent auf den innern holzigen Theil der Wurzel kommen, ferner 78 Prozent Wasser, das sie beim Trocknen verliert.

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. I, pag. 194. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. XXVII, pag. 228.

In 100 Theilen trockner Handelswaare fand Koechlin: [1])

In kaltem Wasser lösliche Theile	55
„ kochendem „ „ „	3
„ Alkohol „ „	1,5
„ Alkohol und Wasser unlösliche Theile . .	38

a) In kaltem Wasser lösliche Theile. — Diejenigen Substanzen, deren Anwesenheit mit Sicherheit im Krapp nachgewiesen ist, sind folgende:

1) Glukose oder Traubenzucker oder wenigstens eine der Glukose sehr nahe stehende Zuckerart, welche wie jene gährungsfähig ist und alkalische Kupferlösungen (Mischung von Kupfervitriol, weinsaurem Kalium und Natronlauge) reduzirt.

Die Anwesenheit dieses Körpers läßt sich mit der größten Leichtigkeit nachweisen, indem man einen Krappaufguß mit Fehling'scher Lösung erwärmt, in welcher er einen bedeutenden Niederschlag von Kupferoxydul hervorbringt.

Man muß die Präexistenz wenigstens eines Theiles Zucker in der frischen Wurzel annehmen; ein anderer bildet sich aber sicherlich erst durch Spaltung der darin enthaltenen Glukoside durch Säuren oder unter dem Einfluß einer eigenthümlichen Gährung (siehe: Farbstoffe des Krapps).

Durch Kochen des von Schunck [2]) in der Krappwurzel angenommenen Rubians mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure scheidet sich eine orangefarbene Gallerte aus, die sich zu gelben Flocken des Farbstoffs Alizarin zusammenzieht, während die überstehende gelbliche Flüssigkeit nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Blei farblos wird; in dem Filtrat ist ein nicht krystallisirender Zucker enthalten. Dampft man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure ab, so erhält man einen dicken, süßen, etwas bitterlich schmeckenden Syrup, der bei 100° getrocknet sich in eine weiche, zähe und sehr hygroskopische Masse verwandelt. Durch Einwirkung von Salpetersäure liefert diese Zuckerart Oxalsäure und geräth mit Bierhefe angesetzt in Gährung.

---

[1]) Koechlin, Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. I, pag. 182.

[2]) Schunck, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXXI, pag. 336; Bd. LXXXVII, pag. 344.

Rochleder[1]) hat durch Zersetzung der Ruberythrinsäure ebenfalls Zucker erhalten und betrachtet dieses als ein Glukosid.

2) Saccharose oder Rohrzucker. — Ueber die Existenz von Rohrzucker im Krapp ist bis jetzt noch nichts mit Sicherheit bekannt. Schützenberger giebt indeß an, daß Forster ihm eine Probe von sehr schönen prismatischen Rohrzuckerkrystallen übersendet habe, die sich aus dem bis zu hinreichender Konzentration abgedampften und längere Zeit aufbewahrten Waschwasser von Krapp ausgeschieden hatten. Da indessen die Krappwurzel wenig oder fast gar nicht sauer ist und sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sehr den Rohrzuckerwurzeln nähert, so kann dieses Faktum nicht in Zweifel gezogen werden.

Die Menge des im Krapp enthaltenen Zuckers steht noch nicht mit Genauigkeit fest; sie ist selbstverständlich je nach dem Alter oder der Varietät der Pflanze verschieden. Da indessen 100 Kilogramm Pulver nach dem Gähren 7 bis 10 Liter Alkohol liefern, so kann man annehmen, daß mindestens 14 bis 15 Prozent Zucker darin enthalten sind.

Der Krappzucker spielt in den Operationen der Färberei keine wichtige Rolle; man hat ihn aber sehr vortheilhaft zur Darstellung von Alkohol zu benutzen gewußt.

3) Gummi und schleimartige Substanzen. — Die schleimartige Substanz, die in einem wässrigen Krappaufguß enthalten ist, scheint ein pektinsaures Alkali (pektinsaures Kalium) zu sein.

In dem Mazerationswasser des Krapps bewirkt Alkohol einen mehr oder weniger beträchtlichen gelatinösen Niederschlag. Läßt man dieselbe Flüssigkeit ruhig stehen, so gerinnt sie zu einer zitternden Gallerte.

Diese Eigenschaft besitzt namentlich der Holländische und der Elsasser Krapp; der Palud zeigt sie nur in einem geringeren Grade. Man könnte sie dem Pektin zuschreiben, das durch Alkohol gallertartig gefällt wird und im Stande ist, unter dem Einfluß der in den Pflanzen vorhandenen natürlichen Fermente sich in gallertartige unlösliche Pektinsäure zu verwandeln; nach den Untersuchungen von Schützenberger[2]) wird jedoch das Mazerationswasser des Krapps durch Salzsäure sofort gallertartig gefällt, und die filtrirte Flüssigkeit

[1]) Rochleder, Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. LXXX, pag. 321; Bd. LXXXII, pag. 205.

[2]) Schützenberger, Untersuchungen über den Krapp, Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXVII, pag. 5. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CXL, pag. 55. — Polytechn. Centralblatt, 1856, pag. 292.

hat die Eigenschaft verloren, freiwillig oder auf Zusatz von Alkohol zu einer Gallerte zu gestehen. Dieser Fall würde nicht eintreten, wenn die vorhergehenden Phänomene vom Pektin herrührten. Alle diese Erscheinungen lassen sich hingegen mit Leichtigkeit erklären, wenn man das Vorhandensein eines pektinsauren Alkalis annimmt; diese in Wasser löslichen Salze werden durch Zusatz von Alkohol gallertartig gefällt. Chlorwasserstoffsäure scheidet aus ihnen die Pektinsäure ab. Läßt man schließlich einen Aufguß ruhig stehen, so wird die Pektinsäure durch die freien Säuren des Krapps oder diejenigen, welche sich bei der Gährung bilden können, langsam in Freiheit gesetzt.

4) Durch Wärme koagulirendes Albumin. — Dieser Stoff findet sich in allen Pflanzensäften.

5) Eine stickstoffhaltige Substanz, die durch Alkohol gefällt wird und die Rolle eines löslichen Ferments spielt; sie ist fähig, die farbegebenden Glukoside zu spalten und das Pektin in Pektinsäure (Erythrozym) zu verwandeln. Fügt man zu einer Lösung von Pektin einen wässrigen Krappaufguß, so gesteht die Mischung in kurzer Zeit zu einer Gallerte. Der Krapp enthält also auch Pektase.

6) Chlorogenin (Schunck) oder Rubichlorsäure (Rochleder) ist eine dem Krapp, auch im Kraute desselben (Willigk), so wie einigen anderen Pflanzen, wie Asperula odorata (Schwarz) angehörende eigenthümliche Verbindung. Die hauptsächlichste Eigenschaft derselben ist die, sich beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zu zersetzen und ein unlösliches, dunkelgrün gefärbtes Produkt zu liefern.

Es ist bekannt, daß der Krapp beim Kochen mit verdünnnter Salzsäure eine sehr dunkelgrüne Färbung annimmt, während der gewaschene Krapp seine gelbe Farbe behält; das Waschwasser hingegen besitzt die Eigenthümlichkeit, beim Kochen mit Salzsäure einen grünen Niederschlag zu geben.

Wenn man nach dem von Kopp zur Extraktion der Farbstoffe angegebenen Verfahren das Purpurin aus der schwefligsauren Lösung durch Erhitzen auf 50° bis 60° gefällt hat, so scheidet sich bei Steigerung der Temperatur auf 100° das Alizarin in inniger Mischung mit dieser grünen Substanz aus und bildet das sogenannte grüne Alizarin.

Schunck giebt der löslichen Verbindung, welche die Bildung der grünen Substanz veranlaßt, den Namen Chlorogenin, Rochleder[1]) nennt sie Rubichlorsäure.

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXX pag. 327.

Um die Rubichlorsäure im freien Zustande darzustellen, schlägt Letzterer vor, einen heißen und filtrirten Krappaufguß mit neutralem essigsauren Blei zu fällen. Das Filtrat wird dann mit basisch essigsaurem Blei versetzt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Schwefelblei wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, wobei Phosphorsäure, Citronensäure und Rubichlorsäure gelöst bleiben. Die von dem mit basisch essigsaurem Blei erhaltenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Ammoniak einen neuen bleihaltigen Niederschlag, in welchem Rubichlorsäure enthalten ist; diesen zersetzt man ebenfalls durch Schwefelwasserstoffgas, filtrirt das Schwefelblei ab und läßt die erhaltene Lösung mit Thierkohle digeriren, filtrirt nochmals und fällt mit ammoniakalischem essigsauren Blei. Der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag wird in absolutem Alkohol suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die hierbei resultirende Flüssigkeit wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgelaugt, in welchem sich die Rubichlorsäure löst.

Die Säure ist farb- und geruchlos, nicht krystallisirbar, von fadem, etwas ekelhaftem Geschmack, in Alkohol und Wasser leicht löslich, unlöslich jedoch in Aether. Beim Verdampfen der Lösungen auf dem Wasserbad färben sich dieselben an der Luft gelbbraun und hinterlassen eine klebende Masse. Durch Barytwasser und neutrales essigsaures Blei wird die Säure gefällt. Mit basisch essigsaurem Blei entsteht ein geringer, durch ammoniakalisches essigsaures Blei ein voluminöser weißer Niederschlag.

Erhitzt man die Rubichlorsäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so wird die Flüssigkeit erst blau, dann grün, und es scheidet sich ein dunkelgrünes Pulver ab, welches in Alkalien mit blutrother Farbe löslich ist (Chlorrubin). Bei 100° getrocknet, wird dieses Pulver mäusegrau; seine Farbe ist übrigens verschieden je nach der Menge der angewendeten Salzsäure, der Länge der Einwirkung und der Temperatur, bei welcher die Zersetzung vor sich ging.

Rochleder nimmt an, daß die Rubichlorsäure durch Säuren in das Chlorrubin und in Ameisensäure zerlegt wird.

7) Weinsaure, äpfelsaure und citronensaure Alkalien. — Rochleder hat in einem Aufguß von orientalischer Alizari nur Citronensäure (in ziemlich beträchtlicher Menge) und keine Spur von Weinsäure und Aepfelsäure (Kuhlmann) gefunden. Runge giebt an, daß er noch eine Krapp- und eine Rubiacensäure entdeckt habe, von denen jedoch so gut wie nichts bekannt ist.

8) Unbestimmte Extraktivstoffe.

9) Farbegebende Glukoside (s. weiter unten).

10) Alkalisalze mit Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure).

b) In kochendem Wasser und in Alkohol lösliche Verbindungen. — Sie umfassen hauptsächlich die Farbstoffe und die Harze. Wir werden dieselben weiter unten ausführlich besprechen.

c) In Wasser und in Alkohol unlösliche Verbindungen. — Die Summe derselben beträgt nach Angabe der verschiedenen Untersucher 32 bis 40 Prozent (nach Abzug der mineralischen Bestandtheile).

Der unlösliche Theil des Krapps besteht aus Cellulose, freier Pektinsäure, pektinsaurem Calcium, Pektose (unlöslichem Ferment) und Salzen (weinsaurem, citronensaurem, äpfelsaurem, kohlensaurem, phosphorsaurem Calcium, phosphorsaurem Magnesium, Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd). Nach den Untersuchungen von Schützenberger sind die Bestandtheile des holzartigen Rückstandes, den Koechlin auf 38 Prozent, Dandrillon auf 40 Prozent angiebt, folgende:

Cellulose oder Rückstand von der Behandlung des Krapps mit kochendem Wasser, kaustischer Natronlauge und Chlorwasserstoffsäure	19 bis 19,5 bis 23	
Pektose, die sich durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Pektin verwandeln läßt	2 „ 2,3	
Freie Pektinsäure, in Alkalien direkt löslich	5	
Pektinsäure an Calcium gebunden, welche erst durch Behandlung des Krapps mit Säuren in Alkalien löslich wird	1,5 „ 2,2	
Summa	27,5 bis 29 bis 32,5	

Asche des Krapps. — Die Untersuchung der Asche des Krapps ist insofern von Interesse, weil eine genaue Gewichtsbestimmung derselben die Menge der fremden mineralischen Substanzen anzeigt, welche etwa betrügerischer Weise hinzugesetzt wurden, und ihre qualitative Analyse giebt bis zu einem gewissen Grade Rechenschaft über die praktischen Resultate beim Färben mit den verschiedenen Krappsorten.

Die Asche besteht:

1) aus den mineralischen Salzen, welche die Pflanze aus dem Boden aufgenommen hat,

2) aus kohlensauren Salzen, die durch Zersetzung der Salze mit organischen Säuren entstanden sind (kohlensaures Kalium und ein Theil des kohlensauren Calciums). Die Menge und die Zusammensetzung der Asche hängen sehr von der Beschaffenheit des Bodens ab, in welchem die Wurzeln gewachsen sind.

Menge der Asche von 100 Theilen Krapp. — Chevreul fand folgenden Rückstand beim Verbrennen:

von Alizari aus der Levante . .	9,8 Prozent,
von Elsasser Alizari	9,5 bis 12 und 13 Prozent.

Nach Schlumberger[1]) liefert

der Krapp von Avignon	8,08 Prozent
der " aus dem Elsaß . . .	7,20 "

Persoz[2]) erhielt, indem er die letzten Spuren von Kohle mit salpetersaurem Ammonium verbrannte, folgende Mengen von Asche:

in den Alizari von Avignon . .	8,1	bis	8,08	Prozent
" " " aus dem Elsaß . .	6,3	"	6,05	"
im Avignonkrapp (reiner Palud) .	9,6	"	10,72	"
" " (rosenroth) . .	8,4	"	8,85	"
" Elsasser Krapp	7,9	"	7,02	"

Girardin[3]) giebt an, er dürfe aus zahlreichen Versuchen den Schluß ziehen, daß reiner Krapp beim Einäschern nicht mehr als 5 Prozent Asche hinterlasse; die oben angegebenen Resultate zeigen indeß zur Genüge, daß diese Zahl nur dem Minimalwerth entspricht, der oft beträchtlich überschritten wird.

Zusammensetzung der Asche. — Schlumberger erhielt aus 300 Gramm Avignoner Krapp beim Verbrennen 26,30 Gramm Asche; die Analyse ergab:

In Wasser lösliche Salze (kohlensaures, schwefelsaures Kalium, Chlorkalium)	12,20
Kieselsäure	0,45
Phosphorsaures Calcium mit etwas Aluminium . .	2,40
Kohlensaures Calcium	10,70
Verlust	0,55
	26,30

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. VII, pag. 115. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. LII, pag. 201.

[2]) Traité de l'impression, Bd. I, pag. 467.

[3]) Chimie appliquée, Bd. II, pag. 527.

300 Gramm Elsasser Krapp gaben 21,60 Gramm Asche, welche enthielt:

In Wasser lösliche Salze (kohlensaures, schwefelsaures Kalium und Chlorkalium)	12,70
Kieselsäure	1,95
Thonerde mit etwas phosphorsaurem Calcium	4,00
Kohlensaures Calcium	2,63
Verlust	0,32
	21,60

In 100 Gramm Avignoner Krapp fand Schützenberger:

Kohlensaures Calcium . . . . . . 5,72 Theile,

wovon 2,7 Theile schon als Bicarbonat vorherexistirten, während der Rest sich beim Einäschern der Calciumsalze mit organischen Säuren (Pektinsäure u. s. w.) gebildet hatte. Das kohlensaure Calcium, das man in kleiner Menge in der Asche des Elsasser Krapps gefunden, rührt einzig und allein von den organischen Calciumsalzen her. Mai fand in 100 Theilen Asche von Zeeländischem Krapp: [1])

[1]) Wir geben hierbei noch die Resultate einiger älteren Arbeiten von Kuhlmann, John, Buchholz über die Zusammensetzung des Krapps, die schon vor 1826 ausgeführt wurden.

Nach Kuhlmann (Annales de chimie et de physique, Bd. XXIV, pag. 225) enthält der Krapp 1) einen gelben in kaltem Wasser löslichen Farbstoff; 2) einen rothen in kochendem Wasser löslichen Farbstoff; 3) holzartige Substanzen; 4) eine Pflanzensäure; 5) eine schleimartige Substanz; 6) eine vegetabilische Substanz; 7) Gummi; 8) Zucker; 9) einen Bitterstoff; 10) ein wohlriechendes Harz. In der Asche fand er:

Kohlensaures Kalium	0,008
Schwefelsaures "	0,032
Phosphorsaures "	0,037
Chlorkalium	0,703
Kohlensaures Calcium	0,467
Phosphorsaures "	0,082
Kieselsäure	0,020
Verlust	0,031
	1,380

Buchholz fand in 100 Theilen an der Luft getrocknetem Krapp:

Braunrother, ins Gelbe fallender Extraktivstoff	39,00
Rothbraune Substanz, in Alkalien und heißem Alkohol löslich	1,09
Scharfer Extraktivstoff	0,06
Rothes schmieriges Harz	1,02
Braunrothes Gummi	9,00
Wurzelfasern, etwas röthlich gefärbt	22,05
Nur in Kalilauge lösliche Substanz	4,06
Vegetabilische Calciumsalze	1,08
Wasser	12,00
Verlust	7,04
	100,00

Kali	3,24
Natron	25,76
Kalk	16,29
Magnesia	3,17
Eisenoxyd	2,67
Phosphorsäure	16,84
Chlornatrium	12,58
Schwefelsäure	2,86
Kieselerde	16,41
Kohlensäure	nicht bestimmt.

Farbstoffe des Krapps.

Die in verschiedenen Gegenden gebauten Krapparten zeigen in ihrem Verhalten beim Färben sehr bedeutende Unterschiede, welche man wenigstens theilweise der besonderen Eigenthümlichkeit ihrer Farbstoffe zuschreiben muß. Es scheint demnach am zweckmäßigsten, jede einzelne Krappart auf ihre Pigmente zu untersuchen; aber einerseits ist man über die betreffenden wesentlichen Verschiedenheiten unter den Alizaris durchaus noch nicht aufgeklärt, und andrerseits haben die Chemiker, welche die Farbstoffe des Krapps untersuchten, die Art nicht immer genau bezeichnet, die sie zu ihren Arbeiten verwendeten.

Wir müssen deshalb die Frage für alle Arten nur vom allgemeinen Gesichtspunkt betrachten und können nur in den Fällen, wo genauere Angaben vorliegen, diese beifügen. — Zunächst ist Folgendes vorauszuschicken:

I. Die frische Wurzel enthält die Chromogene (farbegebende Verbindungen) in anderer Form als der getrocknete, gemahlene und mehrere Monate lang aufbewahrte Krapp. Sie befinden sich in einem eigenthümlichen Zustande, der es ermöglicht, sie in Wasser aufzulösen.

John fand, daß in 99 Theilen Krapp enthalten sind:

Wachsähnliche braunrothe, fette Substanz	1,00
Rothe harzartige Substanz	2,00
Rother Extraktivstoff	12,00
Oxydirter Extraktivstoff	5,00
Bräunliches Gummi	8,00
Holzfaser	43,05
Essigsaures Kalium und Calcium	8,00
Phosphorsaures, schwefelsaures Kalium, Chlorkalium	7,00
Phosphorsaures Calcium und Magnesium	7,05
Kieselsäure	1,05
Eisenoxyd	0,05

Dieser Zustand ändert sich in dem Augenblick, wo der Saft mit der Luft in Berührung kommt.

II. Die lösliche Verbindung der Pigmente des Krapps gehört zu der Klasse von Körpern, die in der Chemie mit dem Namen **Glukoside** bezeichnet werden.

Die zuerst ausgesprochene Behauptung folgt ganz natürlich aus den von **Ed. Koechlin** und **Decaisne** (s. o.) gemachten Beobachtungen; die Richtigkeit der zweiten ist durch zahlreiche Arbeiten bis zur Evidenz erwiesen.

Die Zusammensetzung der Glukose und der ihr verwandten Stoffe läßt sich durch die Formel ausdrücken:

$$C_6 H_{12} O_6$$

Man kann diesen Körper als einen **sechsatomigen Alkohol** betrachten, d. h. als einen Alkohol, der fähig ist, 6 Atome Wasserstoff gegen 6 Atome eines einwerthigen Radikals, namentlich eines Säureradikals, auszutauschen.

Hiernach muß die rationelle Formel der Glukose folgendermaßen geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} \overset{VI}{C_6 H_6} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6$$

wodurch veranschaulicht wird, daß die Glukose von 6 Molekülen Wasser abgeleitet ist, welche durch Eintritt des sechsatomigen Radikals $C_6 H_6$ zu einem einzigen Molekül kondensirt worden sind. Das Endprodukt, das sich bei der Einwirkung einer Säure wie $\left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O$ (wo $R =$ irgend einem einwerthigen Radikal, beispielsweise Acetyl $C_2 H_3 O$) auf die Glukose bildet, kann man durch folgende allgemeine Gleichung ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix} \overset{VI}{C_6 H_6} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6 + 6 \left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} \overset{VI}{C_6 H_6} \\ R_6 \end{matrix}\right\} O_6 + 6 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Der Austausch von Wasserstoff gegen das Säureradikal kann indeß auch nicht vollständig sein, sondern es können nur 1, 2, 3, 4, 5 Atome Wasserstoff durch eine aequivalente Menge von R ersetzt werden, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich ist:

$$\left.\begin{matrix} \overset{VI}{C_6 H_6} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6 + \left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} \overset{VI}{C_6 H_6} \\ H_5 R \end{matrix}\right\} O_6 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

$$\left.\begin{matrix} \overset{VI}{C_6 H_6} \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6 + 2 \left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} \overset{VI}{C_6 H_6} \\ H_4 R_2 \end{matrix}\right\} O_6 + 2 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ u. s. w.}$$



Berthelot ist es gelungen, mehrere Glukoside synthetisch darzustellen, indem er die Glukose mit der entsprechenden Säure erhitzte.

Ebenso wie die zusammengesetzten Aether des gewöhnlichen Alkohols und die neutralen fetten Körper (die Aether des unter dem Namen Glycerin bekannten dreiatomigen Alkohols), können sich auch die Glukoside unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Glukose und in Säure zerlegen.

Diese Umwandlung erfolgt unter dem Einfluß der Säuren, der Alkalien, des Wassers (bei erhöhter Temperatur) und gewisser löslicher Fermente. Eine ähnliche Erscheinung hat man bei einer Anzahl anderer Verbindungen des Pflanzenreichs beobachtet, z. B. bei dem Salicin, Populin, Phloridzin, Tannin, Amygdalin, Quercitrin, Rhamnin u. s. w.

Der Gedanke, die löslichen chromogenen Verbindungen in der frischen Krappwurzel als Glukoside zu betrachten, welche sich mit Leichtigkeit in Glukose und in wenig lösliche Pigmente zerlegen, hat also nichts Ungewöhnliches, sondern basirt, wie man sieht, auf analogen Fällen, die man bei anderen farbegebenden Verbindungen beobachtet hat.

Ursprüngliche Farbstoffe der frischen Wurzel.

Die Untersuchungen von Ed. Koechlin, Decaisne, Watt, Robiquet und Colin, Kuhlmann, Higgin und Runge stellen es außer Zweifel, daß sowol in der frischen Wurzel wie in dem im Handel vorkommenden Krapppulver lösliche Farbstoffe vorkommen, wenngleich die Menge derselben um so geringer ist, je länger der Krapp gelegen hat; doch geben uns diese Arbeiten keinen bestimmten Aufschluß über die chemische Natur dieser Substanzen.

Schunck und Rochleder haben einen Schritt weiter gethan und einiges Licht über ihre wahre Konstitution verbreitet.

Wir wollen in der Folge eine kurze Zusammenstellung der Untersuchungen dieser Chemiker geben, um dem Leser einen Ueberblick über die von ihnen gemachten Beobachtungen zu verschaffen.

Watt [1]) verarbeitete Zeeländischen Krapp und beobachtete, daß kaltes Wasser daraus eine gewisse Quantität Farbstoff extrahiren kann. Verdampft man einen Krappaufguß in einem offenen Gefäße langsam an der Luft, so bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut, die zu Boden sinkt und durch eine neue ersetzt wird, und so fort, bis die Lösung vollständig abgedampft ist; das so erhaltene

[1]) Annales de chimie, Bd. IV, pag. 104.

Extrakt löst sich nur theilweise in Wasser auf. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man, anstatt die Flüssigkeit in der Wärme abzudampfen, sie in einem offenen Gefäße der freiwilligen Verdunstung überläßt.

Aus den Versuchen, bei welchen Robiquet und Colin[1]) zum ersten Male reines Alizarin erhielten, geht hervor, daß wenigstens im Elsasser Krapp ein Theil des Alizarins im löslichen Zustande enthalten ist. Diese beiden Chemiker rührten 1 Theil Elsasser Krapp in 3 Theilen reinem Wasser an, filtrirten nach 10 Minuten die Masse ab und preßten den auf dem Leinwandfilter zurückbleibenden Theil aus; sie erhielten hierdurch eine rothe Flüssigkeit, die bei ruhigem Stehen nach sehr kurzer Zeit zu einer Gallerte erstarrte. Diese Gallerte ist eine Mischung von Pektinsäure mit unlöslich gewordenem Alizarin.

Bereits im Jahre 1823 hatte Kuhlmann[2]) die Beobachtung gemacht, daß das Alizarin einen gelben Farbstoff enthält, welcher in Wasser sehr löslich ist, und den er mit dem Namen Xanthin bezeichnete. Er erhielt dieses Xanthin, indem er Krapp mit heißem Alkohol extrahirte. Nach seiner Vorschrift werden die Lösungen eingedampft und das syrupartige Extrakt nach dem völligen Trocknen mit kaltem Wasser angerührt, in welchem sich das Xanthin löst, während etwas Alizarin ungelöst zurückbleibt. Das Filtrat wird mit neutralem essigsauren Blei versetzt, welches eine braune Substanz fällt, darauf von neuem filtrirt und mit Baryt übersättigt. Man erhält so einen Niederschlag, der eine Verbindung von Xanthin mit Bleioxyd ist. Letzterer wird gut ausgewaschen und durch eine genau äquivalente Menge von Schwefelsäure zersetzt. Man filtrirt das schwefelsaure Blei ab, entfernt den geringen Ueberschuß von Schwefelsäure mit Baryt, filtrirt, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, löst den Rückstand in Alkohol auf und verdunstet diesen abermals. Das Xanthin bleibt dann als ein lebhaft orangegelb gefärbtes Extrakt zurück, welches einen süßen, später bitteren Geschmack besitzt, in Wasser und Alkohol sich sehr leicht, in Aether dagegen schwer oder fast gar nicht löst.

Mit Alkalien versetzt, nimmt das Xanthin eine rothe Farbe an. Es wird weder von neutralem, noch von basisch essigsaurem Blei

[1]) Annales de chimie et de physique, [2], Bd. XXXIV, pag. 225. — Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. I, pag. 108. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. XXIV, pag. 538. — Repertory of Patents, [I], Bd. V, pag. 143.

[2]) Annales de chimie et de physique, [2], Bd. XXIV, pag. 225. — Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. I, pag. 157. — Dingler's polyt. Journal, Bd. XIII, pag. 224 u. 360; Bd. XXVII, pag. 200.

gefällt. Konzentrirte Schwefelsäure löst es mit orangegelber Farbe auf; verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen die Lösung und schlagen daraus einen grünen unlöslichen pulverförmigen Körper nieder (Chlorrubin). Diese Eigenthümlichkeit beweist also, daß das Xanthin eine Mischung ist und Chlorogenin oder Chlororubinsäure enthält.

Es ist wahrscheinlich, daß man aus dem grünen Pulver durch Alkohol die gleichzeitig unlöslich gewordenen Farbstoffe auflösen kann. Das Xanthin von Kuhlmann muß, dem süßen Geschmack nach zu urtheilen, auch noch Glukose enthalten haben.

Der Krapp aus Holland, der Provence und namentlich aus dem Elsaß enthält mehr Xanthin als der von Cypern, Smyrna und der Berberei.

Runge[1]) erhält einen gelben löslichen, dem Xanthin analogen Farbstoff, indem er Holländischen Krapp mit dem 16fachen Gewicht Wasser auslaugt, die Lösung durch Kalkwasser ausfällt und den Niederschlag mit Essigsäure zersetzt; hierauf läßt er die Lösung mit Wolle, die mit Alaun mordancirt ist, kochen, um das Purpurin zu entfernen, dampft zur Trockne ab, laugt mit Alkohol aus und fällt mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Blei. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Higgin[2]) laugt Krapp mit kochendem Wasser aus, fällt die in Wasser schwer löslichen Substanzen mit etwas Schwefelsäure, sättigt mit kohlensaurem Natrium und digerirt die Flüssigkeit zur Entfernung des Alizarins mit Aluminiumhydroxyd. Man versetzt hierauf die Flüssigkeit mit Barytwasser; das Filtrat wird mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der entstehende Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelblei abfiltrirt. — Das von Higgin dargestellte Präparat enthält noch Chlorogenin, da es durch Kochen mit Säuren einen grünen Niederschlag giebt.

Nach Higgin und Schunck[3]) zersetzt sich eine kalt oder warm dargestellte wässrige Lösung freiwillig, sowol bei Zutritt als auch bei

---

[1]) Runge, Journal für prakt. Chemie, Bd. V, pag. 362. — Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen, 1835. Besondere Beilage.

[2]) Higgin, Journal für praktische Chemie, Bd. XLVI, pag. 1.

[3]) Schunck, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXVI, pag. 175; Bd. LXXXI, pag. 336; Bd. LXXXVII, pag. 344. — Journal für praktische Chemie, Bd. XLII, pag. 13; Bd. XLV, pag. 286; Bd. XLVIII, pag. 299. — Dingler's polyt. Journal, Bd. CVI, pag. 293; Bd. CX, pag. 40.

Abschluß der Luft; die gelbe Farbe und der bittere Geschmack, die Hauptmerkmale des Xanthins, verschwinden, und es bildet sich ein gelber flockiger Niederschlag, welcher das ganze Färbevermögen des Extraktes enthält.

Der bittere Geschmack und das Färbevermögen dieses Extraktes gehört nach Schunck einer Verbindung an, die er isolirt und Rubian genannt hat; das Xanthin von Kuhlmann, Higgin und Runge würde alsdann weiter nichts als eine Mischung von Rubian, Chlorogenin und wahrscheinlich Glukose sein.

Das Rubian bildet eine harte, spröde, glänzende, dem getrockneten Firniß oder Gummi sehr ähnliche Masse. In dünnen Schichten ist es mit dunkelgelber Farbe durchscheinend, in größeren Stücken dunkelbraun und nicht zerfließlich. In Wasser ist es leicht löslich, schwieriger in Alkohol, in Aether völlig unlöslich. Die Lösungen haben einen sehr intensiv bitteren Geschmack. Die wässrige Lösung wird weder durch Säuren noch durch Metallsalze, außer durch basisch essigsaures Blei gefällt. — Konzentrirte Schwefelsäure bildet mit dem Rubian eine Flüssigkeit von blutrother Farbe, die sich beim Erhitzen zersetzt.

Kalte Salpetersäure verhält sich gegen Rubianlösungen indifferent, beim Kochen entsteht indessen unter Entwicklung rother Dämpfe Phtalsäure. — Gewöhnliche normale Phosphorsäure und organische Säuren verändern dasselbe selbst beim Kochen nicht. — Bei Einwirkung von Natriumhydroxyd nimmt die gelbe Lösung eine blutrothe Färbung an; Säuren zerstören die gelbe Farbe. Beim Kochen wird die blutrothe Farbe purpurfarben, und Säuren fällen alsdann unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit einen orangerothen Körper, weil beim Kochen das oder die Glukoside, aus welchen das Rubian besteht, sich zerlegt haben. — Ammoniak färbt die gelbe Flüssigkeit blutroth, ohne daß beim Kochen noch andere Veränderungen eintreten. Kalk- und Barytwasser fällen das Rubian mit dunkelrother Farbe; die entstandenen Niederschläge sind in Wasser löslich. Magnesia färbt die Lösung dunkelbraun und löst sich darin auf. — Kohlensaures Calcium und Barium üben keine Wirkung aus. — Die Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Kupfer entziehen einer Lösung sämmtliches Rubian. — Bei Gegenwart von Alkalien reduzirt es Goldsalze, nicht jedoch Silber- und Kupfersalze. — Das Rubian schmilzt beim Erwärmen und verbrennt unter Zurücklassung von 6 bis 8 Prozent Asche; die aus kohlensaurem Calcium besteht. In einer Glasröhre bis auf

130° erhitzt, entwickeln sich reichliche orangefarbene Dämpfe, die zum großen Theil aus Alizarin bestehen.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure erleidet das Rubian eine Veränderung; beim Erkalten dieser Flüssigkeit scheidet sich ein unlöslicher Farbstoff in orangerothen Flocken aus, während eine Art gährungsfähiger Zucker in Lösung bleibt, der alkalische Kupferlösungen reduzirt.

Eine in der Krappwurzel vorkommende eigenthümliche stickstoffhaltige Verbindung — das Erythrozym — giebt in einer Lösung des Rubians einen käsigen Niederschlag, der sich in wenigen Stunden in eine Gallerte von hellbrauner Farbe verwandelt, welche Alizarin und andere unlösliche Produkte enthält. — Bierhefe, in Zersetzung begriffene Proteïnstoffe u. s. w. sollen ohne Einwirkung sein. — Man erhält dieses Ferment, wenn man einen mit kaltem Wasser bereiteten Auszug des Krapps mit Weingeist fällt.

Es ist schwierig, das Rubian im reinen Zustande zu erhalten, weil es sich mit großer Leichtigkeit zersetzt und durch kein anderes Metallsalz als das basisch essigsaure Blei gefällt wird. Die Trennung desselben von dem Chlorogenin ist ebenfalls eine mißliche Sache.

Zur Darstellung des Rubian benutzt Schunck die große Verwandtschaft desselben zu porösen Körpern und hauptsächlich zu Thierkohle. Er verfährt folgendermaßen: Krapp wird auf einem leinenen Filtrum mit siedendem Wasser übergossen (auf 1 Pfund Krapp 4 bis 5 Liter Wasser), zur heißen Flüssigkeit Knochenkohle gesetzt (2 Loth auf 1 Pfund Krapp), gut umgerührt, die braune Flüssigkeit nach dem Absetzen der Kohle dekantirt und diese so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis letzteres beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure keine grüne Färbung mehr giebt. Auf diese Art entfernt man einen großen Theil des Chlorogenins. Die ausgewaschene Knochenkohle wird so lange mit kochendem Alkohol extrahirt, als dieser sich noch gelb färbt. Diese Lösung von unreinem Rubian wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, noch einmal mit Thierkohle behandelt und diese abermals mit Alkohol erschöpft. Diese Operation muß so oft wiederholt werden, bis das Produkt vollständig frei von Chlorogenin ist, d. h. mit Salzsäure sich nicht mehr grün färbt. Der letzte alkoholische Auszug wird filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, zuerst mit neutralem essigsauren Blei versetzt, wodurch die Verunreinigungen ausgefällt werden, und schließlich mit basisch essigsaurem Blei gefällt. Dieser letzte Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelsäure zersetzt und mit

Wasser ausgelaugt, in welchem sich das reine Rubian löst. (Schunck hat Avignoner Krapp verarbeitet; er würde wahrscheinlich noch günstigere Resultate erhalten haben, wenn er zu seiner Untersuchung Elsasser Krapp angewendet hätte, der reicher an löslichen Stoffen ist.)

Obwol der von Schunck erhaltene Körper noch unrein ist, da er mineralische Bestandtheile enthält, die beim Verbrennen zurückbleiben, so giebt er uns doch einige Aufschlüsse über die chemische Natur der in der frischen Wurzel enthaltenen Chromogene.

Das Rubian ist ein Glukosid oder eine Mischung von farbegebenden Glukosiden, die fähig sind, sich mit Säuren, Alkalien und Fermenten in Farbstoffe und Zucker umzusetzen.

Aus den Analysen von Schunck läßt sich annäherungsweise die Formel $C_{16}H_{16}O_8$ berechnen, wonach man folgende Gleichung aufstellen könnte:

$$\underbrace{C_{16}H_{16}O_8}_{\text{Rubian}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_{10}H_6O_3}_{\text{Alizarin}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Glukose}}$$

Nimmt man die Formel von Liebermann und Graebe ($C_{14}H_8O_4$) für das Alizarin[1]) an, so erfolgt die Zersetzung nach folgender Gleichung

$$\underbrace{2(C_{16}H_{16}O_8)}_{\text{Rubian}} + 6H_2O = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Alizarin}} + \underbrace{3(C_6H_{12}O_6)}_{\text{Glukose}}$$

Wie wir im weitern Verlauf sehen werden, ist die Konstitution des Rubians nicht so einfach, sondern es enthält noch einige Glukoside, die fähig sind, mehrere Verbindungen zu geben; das eine von diesen Glukosiden liefert Alizarin, die andern Purpurin, Pseudopurpurin u. s. w. Die Zusammensetzung aller dieser Farbstoffe steht jedoch dem Alizarin sehr nahe, woraus sich die Folgerung leicht ergiebt, daß auch die Zusammensetzung des Rubians der des Alizaringlukosids sehr nahe stehen muß.

Arbeiten von Rochleder.[2]) — Die Untersuchungen von Rochleder unterscheiden sich in den erhaltenen Resultaten nur insofern von denen Schunck's, daß es ihm gelungen ist, durch zweckmäßig angewandte Mittel das Alizaringlukosid im krystallisirten Zustande darzustellen. Er giebt dieser Verbindung den Namen Ruberythrinsäure und bezeichnet sie mit der Formel $C_{36}H_{40}O_{20}$ ($C = 54{,}5$;

[1]) s. weiter unten die Arbeit von Liebermann und Graebe.

[2]) Rochleder, Journal für prakt. Chemie, Bd. LV, pag. 385; Bd. LVI, pag. 85. — Sitzungsbericht der Wiener Akademie der Wissenschaften v. 11. Dezember 1852.

$H = 5{,}1$). Nimmt man an, daß $C = 55{,}0$ und $H = 5{,}0$ ist, so läßt sich hieraus die Formel

$$C_{22} H_{24} O_{12}$$

berechnen; durch letztere Formel läßt sich auch die Zersetzung der Ruberythrinsäure in Zucker und Alizarin leichter erklären:

$$\underbrace{C_{22} H_{24} O_{12}}_{\text{Ruberythrinsäure}} + 3 H_2 O = \underbrace{C_{10} H_6 O_3}_{\text{Alizarin}} + \underbrace{2 C_6 H_{12} O_6}_{\text{Zucker}}$$

Der mit heißem Wasser bereitete Auszug von frischen Krappwurzeln (Levantinische) wird mit neutralem essigsauren Blei gefällt, das Filtrat mit (nicht überschüssigem) basisch essigsaurem Blei versetzt und der dunkel fleischfarbene Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Das Schwefelblei wird zuerst mit kaltem Wasser ausgewaschen, um die Phosphorsäure, Citronensäure und Rubichlorsäure zu entfernen, während die ganze Ruberythrinsäure von dem Schwefelblei zurückgehalten wird. Das ausgewaschene Sulfuret wird mit Alkohol ausgekocht und die erhaltene weingeistige Lösung im Wasserbade konzentrirt; aus der mit Wasser verdünnten Lösung fällt wenig Barytwasser einen weißen Niederschlag, der abfiltrirt wird. Auf Zusatz von mehr Barytwasser entsteht ein dunkelkirschrother flockiger Niederschlag von ruberythrinsaurem Barium, das in verdünnter Essigsäure gelöst und nach Neutralisation der meisten Säure mit Ammoniak durch basisch essigsaures Blei gefällt wird. Der zinnoberrothe Niederschlag von reinem ruberythrinsaurem Blei wird in Alkohol suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die alkoholische Lösung wird mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und heiß filtrirt; aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten und Verdunsten Krystalle von Ruberythrinsäure aus, die noch einmal aus heißem Wasser umkrystallisirt werden.

Die Ruberythrinsäure bildet seidenglänzende gelbe Prismen, welche in kaltem Wasser schwierig, sehr leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aether mit goldgelber Farbe löslich sind; in ihren übrigen Eigenschaften steht sie dem Rubian sehr nahe. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure scheidet sich eine Gallerte von Alizarin aus, während in der Lösung Zucker nachgewiesen werden kann (s. o.).

Die von Kopp[1]) erhaltenen Resultate stellen gleichfalls die

[1]) E. Kopp, Répertoire de chimie appliquée, Bd. III, pag. 85. — Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXXI, pag. 145. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLX, pag. 173. — Polyt. Centralbl., 1861, pag. 1083. — Polytechn. Notizblatt, 1861, pag. 200.

Anwesenheit von farbfähigen, leicht veränderlichen Glukosiden außer Frage.

Behandelt man Elsasser Krapp, der mehr als sechs Monate gelegen hat, mit schwefligsäurehaltigem Wasser, so verhindert man die spaltende Wirkung des Ferments, und man kann den sämmtlichen Farbstoff, der sich in löslichem Zustande darin findet, ausscheiden.

Die abfiltrirte Flüssigkeit besitzt eine gelbe Farbe. Fügt man 2 bis 3 Prozent Chlorwasserstoffsäure hinzu und erhitzt auf 60°, so scheiden sich rothe Flocken aus, die aus einer Mischung von Farbstoffen ohne eine Spur von Alizarin bestehen. Erst beim Kochen bemerkt man eine Abscheidung von Alizarin mit Chlorrubin (grünem Alizarin). Hieraus ergiebt sich, daß das Alizaringlukosid beständiger ist als die anderen, was auch aus Rochleder's Arbeiten hervorzugehen scheint.

Die schwefligsaure, von dem Filtriren und Auspressen des Krapps erhaltene Lösung besitzt folgende Eigenschaften:

Die Farbe ist lebhaft orangegelb, mit einem Stich ins Bräunliche, wenn die Flüssigkeiten sehr konzentrirt sind; der Geschmack ist schwach säuerlich mit einem gleichzeitig süßen und bittern Nachgeschmack, ungefähr wie der des Krapps. Neben dem Geruch nach schwefliger Säure bemerkt man noch den charakteristischen Geruch der Wurzel.

In einem verschlossenen Gefäße hält sich die Lösung längere Zeit, ohne sich zu verändern; bisweilen bildet sich ein geringer bräunlicher Niederschlag. Wendet man eine Lösung von schwefliger Säure an, die etwas mehr Salzsäure enthält, so erhält man mitunter nach Verlauf von 5 bis 8 Tagen einen sehr lebhaft zinnoberrothen halb krystallinischen Niederschlag von Purpurin, welcher, da er sehr schwer ist, leicht durch Dekantiren getrennt werden kann.

Läßt man die Flüssigkeit bei Luftzutritt stehen, so verliert sie den Geruch nach schwefliger Säure und nimmt eine braune Farbe an, indem gleichzeitig eine Trübung entsteht. Es bildet sich hierauf ein pulverförmiger grauschwarzer Niederschlag, und die überstehende Flüssigkeit entfärbt sich; in diesem Zustande ist sie sehr zur Schimmelbildung geneigt. Auf Zusatz von Ammoniak erhält man keine rothviolette Farbe mehr, sondern sowol mit der Flüssigkeit wie mit dem Niederschlage eine schmutzige, trübe Farbe.

Verdunstet man die Flüssigkeit in einer Schale auf dem Wasserbad, so bedeckt sie sich an der Oberfläche bald mit einer schwärzlichen, wenig löslichen Substanz, die sich leicht an den Seiten ansammelt; schließlich

bleibt eine pechartige rothbraune Masse von süßlich bitterem Geschmack wie der des Krapps zurück, welche beim Erkalten fest wird und ein harzartiges Ansehen annimmt.

Beim Auflösen dieser Masse in kochendem Wasser entsteht eine trübe Flüssigkeit; beim Filtriren derselben bleibt auf dem Filtrum ein bräunlich schwarzer Rückstand, der mit Ammoniakflüssigkeit nur eine schwache schmutzig violette Färbung giebt und mordancirte Baumwolle nur sehr unvollkommen färbt. Die filtrirte Flüssigkeit besitzt eine dunkel bräunlich violette Farbe; auch sie färbt mit einem Eisen- oder Aluminiummordant gebeiztes Zeug nur sehr unvollkommen.

Läßt man die schwefligsaure Lösung bei Luftabschluß kochen, so scheidet sich ein gelbbrauner Niederschlag aus, während die Flüssigkeit eine orangegelbe Farbe annimmt; diese Flüssigkeit färbt mordancirte Baumwolle fast gar nicht. Der Niederschlag löst sich in Ammoniak mit rothvioletter Farbe auf, verhält sich also wie eine sehr unreine Mischung von Alizarin und Purpurin. Erhitzt man ihn nach dem Trocknen in einer Glasröhre, so bildet sich ein schwach gelbliches Sublimat, das mit Ammoniak eine Flüssigkeit liefert, die einer sehr schwachen Purpurinlösung ähnlich ist. Beim Färben giebt der Niederschlag wenig befriedigende Resultate.

Die schwefligsaure Flüssigkeit zeigt gegen verschiedene Reagentien folgendes Verhalten:

Mit Kali, Natron und Ammoniak entsteht kein Niederschlag, indessen eine rothviolette Färbung mit einem etwas gelblichen Stich; ist das Alkali konzentrirt, so entsteht beim Kochen ein Niederschlag, die Flüssigkeit bleibt röthlich gelb violet gefärbt, beim Verdünnen mit Wasser löst sich ein Theil des Niederschlages wieder auf.

Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure tritt keine sofortige Veränderung ein, aber nach einiger Zeit entsteht ein röthlich gelber oder bräunlicher flockiger Niederschlag von Purpurin.

Mit Salpetersäure bildet sich erst nach längerer Zeit ein orangefarbener flockiger Niederschlag; die Flüssigkeit ist orangegelb gefärbt.

Oxalsäure giebt ebenfalls erst nach und nach einen flockigen Niederschlag von blaßgelber Farbe, welcher etwas oxalsaures Calcium einschließt; die Flüssigkeit ist orangegelb gefärbt.

Mit den Chlorverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden entsteht kein Niederschlag.

Mit kohlensaurem Natrium entsteht kein Niederschlag; die Flüssigkeit ist purpurfarben.

Mit Kalkwasser entsteht sofort ein carmoisinbrauner Niederschlag, die Flüssigkeit färbt sich rothviolet. Erhitzt man die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, so entsteht abermals ein rosenrother Niederschlag.

Alaun bringt unmittelbar keine Veränderung hervor; nach und nach entsteht ein zinnoberrother Niederschlag von reicher lebhafter Farbe, die Mutterlauge ist röthlich gelb gefärbt; setzt man noch mehr Alaun und darauf kohlensaures Natrium oder Kalkwasser hinzu, so bildet sich ein rosenrother Niederschlag, der nach dem Trocknen eine schöne reine rosenrothe Farbe besitzt, namentlich wenn man Kalk angewendet hat.

Mit essigsaurem oder unterschwefligsaurem Aluminium und Chloraluminium tritt eine ähnliche Reaktion ein. Die Fällung des rothen Thonerdelacks kann mehr oder weniger schnell eintreten, namentlich beim Erwärmen; seine Farbe ist abhängig von dem angewendeten Mengenverhältniß und der Konzentration der Flüssigkeit.

Mit Chlorkalk tritt Entfärbung ein, die Flüssigkeit ist gelb, es bildet sich ein leichter flockiger Niederschlag.

Auf Zusatz von Eisenvitriollösung entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, die Flüssigkeit nimmt eine dunkle Färbung an.

Mit Eisenchlorid entsteht sofort kein Niederschlag; die Flüssigkeit nimmt eine dunkel gelbbraune Farbe an, nach längerer Zeit entsteht ein bräunlich schwarzer Niederschlag.

Mit Zinnchlorid entsteht ein orangegelber Niederschlag.

Auf Zusatz von (nicht überschüssigem) essigsaurem Blei entsteht ein chamoisfarbener Niederschlag, die Flüssigkeit ist röthlich gelb gefärbt; fügt man zu der dekantirten Flüssigkeit eine neue Quantität dieses Salzes hinzu, so bildet sich ein röthlich gelber Niederschlag; die Mutterlaugen besitzen eine ziemlich blaßgelbe Farbe; auf Zusatz von Ammoniak bildet sich ein schön rosenrother Niederschlag.

Quecksilberchlorid bewirkt einen fleischfarbenen Niederschlag, die Flüssigkeit ist gelblich gefärbt; fügt man vorher etwas Chlorwasserstoffsäure zu der Lösung des Quecksilbersublimats, so tritt nicht sofort eine Fällung ein, sondern erst nach längerer Zeit bildet sich ein orangerother Niederschlag. Auf Zusatz von kochendem Wasser löst sich der größere Theil dieses Niederschlages wieder auf.

Alle diese Reaktionen sind nur von untergeordnetem chemischen Interesse; dies ist jedoch bei den zuerst betrachteten Erscheinungen, welche durch Einwirkung von verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei 60° und 100° entstehen, nicht der Fall.

Dies ist das Hauptergebniß der Untersuchungen von Kopp.

Sekundäre Farbstoffe, in Wasser wenig oder gar nicht löslich, durch Zersetzung der vorhergehenden Substanzen gebildet.

Diese Körper sind für uns insofern von größerer Wichtigkeit, weil sie die wirklichen Chromogene des gemahlenen und längere Zeit aufbewahrten Krapps sind. Wir möchten hier zunächst die theoretische Seite hervorheben, da über die Farbstoffe des Krapps im engeren Sinne lange Zeit große Verwirrung in den Ansichten geherrscht hat.

Außer dem Alizarin, dessen Existenz von Robiquet und Colin und von zahlreichen anderen Forschern mit völliger Sicherheit nachgewiesen ist, nahmen die Einen noch einen oder mehrere verschiedene Farbstoffe an, während die Andern der Meinung waren, diese Produkte seien nur mit mehr oder weniger fremden Substanzen verunreinigtes Alizarin. Diese Anschauungsweise hatte augenscheinlich etwas für sich, da die physikalischen, chemischen und sonstigen Eigenschaften des Alizarins durch das Vorhandensein von kleinen Mengen fremdartiger Körper mit der größten Leichtigkeit verändert oder gänzlich verdeckt werden können.

Wir wollen einen derartigen Fall beiläufig anführen. So lange das Alizarin von der harzartigen, fettig anzufühlenden Substanz, die ihm hartnäckig anhaftet, nicht durch ein- oder zweimalige Sublimation völlig befreit ist, löst es sich in Alkohol mit dunkelbrauner Farbe auf und scheidet sich nicht in gut ausgebildeten Krystallen aus, während es sich bei völliger Reinheit mit orangegelber Farbe in kochendem Alkohol auflöst und beim Erkalten in langen schönen Nadeln auskrystallisirt.

Die zahlreichen von Schunck als Derivate des Rubians angegebenen Farbstoffe sind nicht genau genug spezialisirt, als daß man sie ohne Weiteres als wirklich bestehende Verbindungen ansehen dürfte.

Man war indessen seit den Arbeiten von Persoz, Gaultier de Claubry, Runge und namentlich von Debus, Wolff und Strecker allgemein darin übereingekommen, die Existenz eines zweiten rothen Farbstoffes — des Purpurins — anzunehmen, das sich durch die Purpurfarbe, welche es den alkalischen Lösungen ertheilt, vom Alizarin unterscheidet, das bläulich violette Flüssigkeiten giebt.

Die Frage über die Farbstoffe des Krapps wurde erst durch die vorzüglichen Arbeiten von Kopp mit größerer Sicherheit entschieden. Es gelang ihm, eine sichere und leichte Methode aufzufinden, durch welche es möglich wurde, aus dem Elsasser Krapp ein sehr reines alizarinfreies Produkt darzustellen, das in seinen allgemeinen Eigenschaften dem Purpurin von Debus, Wolff und Strecker entspricht.

Durch unmittelbare Untersuchung einer beträchtlichen Menge dieses Produktes (Purpurin von Schaaff und Lauth, 1 Kilogramm ungefähr 60 Kilogramm Krapp entsprechend) ist es Schiffert und Schützenberger gelungen, 1) das Purpurin einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, 2) drei neue krystallisirte Verbindungen darzustellen, die bis dahin noch nicht aufgefunden oder nur in sehr ungenügender Weise bestimmt waren.[1])

Die Schwierigkeiten, mit welchen diese beiden Chemiker bei ihren Untersuchungen zu kämpfen hatten, obwol sie mit sehr konzentrirtem, holz- und harzfreiem Material arbeiteten, haben gezeigt, daß es fast unmöglich ist, zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, wenn man vom Krapp selbst ausgeht; wahrscheinlich rühren daher auch die zahlreichen Widersprüche, welche sich in den verschiedenen Arbeiten über diesen Gegenstand finden.

Die Farbstoffe, deren Existenz jetzt wol mit Sicherheit anzunehmen ist, sind folgende:

1) Alizarin
2) Purpurin
3) Pseudopurpurin
} roth oder orangeroth, färben die Thonerdemordants roth.

4) Eine orangefarbene Substanz, färbt Thonerdemordants roth.

5) Eine gelbe Substanz (Xanthopurpurin), verschieden von dem Kuhlmann'schen Xanthin, färbt Thonerdemordants gelb.

Alle diese Körper sind als feststehende Verbindungen anzunehmen, da sie vollkommen krystallisirbar sind und bestimmte Eigenschaften und konstante Zusammensetzung haben.

Alizarin oder Lizarinsäure.

Diese Verbindung wurde von Robiquet und Colin[2]) im Jahre 1826 entdeckt; sie ist die wichtigste unter allen Farbstoffen des Krapps, die einzige, welche genau bekannt ist und sehr ächte, dem nachfolgenden Aviviren widerstehende Farben giebt.

Eine genauere Untersuchung des Farbstoffs, auf verschiedenen

[1]) Journal für praktische Chemie, Bd. XCVI, pag. 263. — Zeitschrift für Chemie, 1865, pag. 414. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLXXVI, pag. 78. — Chemisches Centralblatt, 1865, pag. 541. — Polytechn. Centralbl., 1865, pag. 405; 1866, pag. 185.

[2]) Robiquet und Colin, Annales de chimie et de physique, Bd. XXXIV, pag. 225 (2). — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. XXIV, pag. 530. — Berzelius, Jahresberichte, Bd. VII, pag. 265.



Geweben, die in Türkisch Roth, Roth, Rosa und Violet gefärbt und avivirt waren, hat ergeben, daß er fast reines Alizarin war, höchstens mit Spuren von Purpurin verunreinigt. Diese Thatsache ist ein entschiedener Beweis für die Anwesenheit des Alizarins in den gewöhnlich verwendeten Färbematerialien, wie Krapp, Krappblumen, Garancin, und zeigt, daß dasselbe kein veränderliches Produkt ist, wie man früher behauptete.

Eigenschaften. — Das Alizarin krystallisirt sehr leicht, sowol aus Auflösungen wie durch Sublimation; die Krystallform ist verschieden, je nachdem Krystallisationswasser aufgenommen ist oder nicht.

Die wasserhaltigen Krystalle erhält man durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung; sie enthalten nach Wolff und Strecker auf die Formel

$$C_{10} H_6 O_3$$

2 Moleküle Wasser und bilden Blättchen oder goldgelb schimmernde Schüppchen, die dem Musivgold sehr ähnlich sind. Durch Erhitzen auf 100° wird das Krystallwasser ausgetrieben.

Die wasserfreien Krystalle bestehen aus glänzenden prismatischen zugespitzten Nadeln; sie sind lang und dünn und haben eine mehr oder weniger ins Gelbe ziehende Farbe, je nach ihrer Dicke und den äußeren Umständen, unter welchen die Krystallisation stattfand. Man erhält die wasserfreien Nadeln: 1) durch direkte langsame Sublimation bei einer Temperatur von ungefähr 240°; 2) durch Krystallisation aus kochendem Alkohol von 86 Prozent; um die Krystalle schön zu erhalten, muß das Alizarin sehr rein und einmal sublimirt sein; 3) durch Umkrystallisiren seiner Lösungen aus überhitztem Wasser (bei 250° bis 280°) oder besser noch aus einer überhitzten Mischung von 0,9 Th. Wasser und 0,1 Th. Alkohol.

Das Alizarin schmilzt bei 215° und sublimirt bei einer zwischen 215° und 240° liegenden Temperatur; es kann aber schon bei 100° verdampfen und sich zu Krystallen verdichten, wenn man es längere Zeit auf dieser Temperatur erhält. Ein Strom von Luft oder Wasserdampf begünstigt noch diese Erscheinung. Bringt man z. B. zusammengefaltete Filter, die etwas amorphes Alizarin enthalten, in einen auf 100° erwärmten Trockenapparat, so bedeckt sich nach und nach die äußere Fläche des Papiers mit einem Anflug von feinen glänzenden Nadeln.

Will man Alizarin vortheilhaft und ohne großen Verlust, welcher durch theilweise Zersetzung entsteht, sublimiren, so darf man keine zu großen Mengen auf einmal in Angriff nehmen. Die praktischste Methode

besteht darin, das zu sublimirende Rohprodukt (unreines Alizarin, alkoholischer Auszug von Garancin oder irgend eine andere alizarinreiche Substanz) auf den Boden eines Porzellantiegels, der ungefähr 50 Gramm zu fassen vermag, auszubreiten. Einige Decigramme Substanz sind ausreichend. Man bedeckt den Tiegel mit einem Blatt Filtrirpapier, legt den Deckel darauf und erhitzt den Boden des Gefäßes im Sandbade auf 250°. Nach einer halben Stunde läßt man den Tiegel erkalten und findet das ganze Innere mit einem Netz von langen und schönen, sehr reinen Krystallnadeln erfüllt. Auf dem Boden des Gefäßes ist ein Rückstand von poröser und zerreiblicher Kohle, welcher, wenn man reines Alizarin genommen hat, nur unbedeutend und mitunter gar nicht vorhanden ist; bei gewöhnlichen alkoholischen Extrakten ist der kohleartige Rückstand beträchtlicher, und das sublimirte Alizarin kann dann mit empyreumatischen, fettig anzufühlenden Substanzen verunreinigt sein. Wenn man ungefähr ein Dutzend Tiegel auf einmal ansetzt, so kann man sich mit Leichtigkeit 10 Gramm krystallisirtes Alizarin verschaffen.

Man kann auch, nach Angabe von Ed. Schwarz,[1]) eine 1 Millimeter dicke Lage eines reichen Extrakts auf einem Blatt Filtrirpapier ausbreiten und dasselbe mit Papier bedeckt auf einem Blech, das man in der Hand hält, über einigen Kohlen erhitzen. Das Extrakt schmilzt, dringt in das Papier ein, und es bildet sich bald ein gelber Rauch, welcher sich an der Oberfläche des Papiers in Gestalt eines gelben, aus feinen netzförmigen Krystallen bestehenden Anfluges ansammelt. Diese Methode ist wol für einen Vorlesungsversuch geeignet, liefert aber nur eine ganz geringe Menge reines Alizarin; auch muß man sorgfältig darauf achten, daß die Hitze nicht zu hoch steigt, weil sonst die entstehenden Krystalle in Gestalt eines gelben Dampfes mit fortgeführt würden.

Die Umkrystallisation aus überhitztem Wasser, die von Schützenberger und Plessy[2]) beobachtet wurde, gelingt am besten, wenn man einen, aus getriebenem Kupfer angefertigten Cylinder anwendet, welcher oben mit einer Bleiplatte und einer darüber liegenden, durch Schrauben fest angezogenen Metallplatte verschlossen ist. In diesen

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXVI, pag. 382. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CXLII, pag. 135. — Polytechn. Centralblatt, 1856, pag. 1401.

[2]) Bulletins de la Société industrielle, Bd. XXVII, pag. 395. — Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. XLIII, pag. 167. — Dingler's polyt. Journal, Bd. CLXII, pag. 139. — Polytechn. Centralbl., 1856, pag. 139.

Cylinder bringt man einen reichen alkoholischen Auszug von Garancin und erhitzt ihn mit reinem oder $\frac{1}{10}$ Alkohol haltigem Wasser bis auf ungefähr 280°. Man läßt langsam erkalten und findet beim Oeffnen die Flüssigkeit mit langen und schönen Nadeln erfüllt, während sich das Harz in Gestalt eines schwarzen festen oder halbflüssigen Rückstandes am Boden des Gefäßes ausgeschieden hat. Bisweilen ist die Oberfläche des Bades mit einer leichten festen Harzschicht bedeckt, die man leicht mit einem Spatel auf einmal abnehmen kann. Es scheint, als ob die Abscheidung des Alizarins in diesem Falle mehr durch Sublimation als durch wirkliche Auflösung erfolge; allein man müßte alsdann die Krystallnadeln über der Oberfläche der Flüssigkeit finden, was jedoch niemals der Fall ist; ferner würde auch der Zusatz von $\frac{1}{10}$ Alkohol den Vorgang nicht in so augenscheinlicher Weise begünstigen.

Die Farbe des Alizarins ist sehr veränderlich. Sie ist bald ziemlich dunkelroth, gewöhnlich aber orangeroth, doch kann sie auch ins Gelbe übergehen, namentlich beim Umkrystallisiren aus einer sauren Flüssigkeit, wie wasserfreie Essigsäure oder Eisessigsäure.

Reines Wasser löst in der Kälte nur eine unbedeutende Menge Alizarin auf, es nimmt indeß nichtsdestoweniger eine gelbliche Färbung an, die in Orange oder in Roth übergeht, wenn es noch Spuren von alkalischen Substanzen enthielt.

Nach Beobachtungen von Plessy und Schützenberger lösen 100 Gramm Wasser

bei	100°	0,034	Gramm	Alizarin
„	150°	0,035	„	„
„	200°	0,820	„	„
„	225°	1,700	„	„
„	250°	3,160	„	„

Die Zahlen sind nur annähernd sicher, doch ergiebt sich aus ihnen, daß die Löslichkeit bis 200 Grad nur sehr langsam wächst, bedeutend rascher jedoch, sobald man sich den Grenzen der Temperatur nähert, wo die Verflüchtigung des Alizarins beginnt.

Die Löslichkeit des Alizarins in Alkohol ist noch nicht genau bestimmt; bei gewöhnlicher Temperatur ist sie nicht sehr beträchtlich, obwol sie größer als die in Wasser ist. Die siedendheiß bereiteten Lösungen des Alizarins sind orangegelb, wenn das Präparat rein ist; aus diesen Lösungen scheidet sich das Alizarin in langen, schönen feinen Nadeln wieder ab.

Das Alizarin löst sich leicht, namentlich beim Erhitzen, in Aether, Holzgeist, Benzin, Steinkohlentheeröl, Naphta, Petroleum, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Glycerin, Chloroform, in wasserfreier und selbst in der bis auf 8° B. verdünnten Essigsäure. Aus einigen dieser in der Hitze gesättigten Flüssigkeiten scheidet sich das Alizarin beim Erkalten in Krystallen ab.

In Alaunlösungen ist es in der Kälte unlöslich, beim Erhitzen löst sich eine gewisse Menge auf, die sich aber beim Abkühlen wieder ausscheidet.

In konzentrirter Schwefelsäure ist das Alizarin mit blutrother Farbe löslich und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert in orangegelben Flocken wieder gefällt. Man kann die Flüssigkeit selbst auf 200° erhitzen, ohne daß eine Einwirkung eintritt.

Zusammensetzung. — Die Chemiker, welche sich mit der Untersuchung des Alizarins beschäftigten, haben jeder eine andere Formel dafür aufgestellt, die mit den aus ihren Analysen hervorgegangenen Resultaten und mit ihren theoretischen Anschauungen über die Produkte des Krapps im Einklange steht.

Robiquet und Colin berechnen aus den bei ihren Analysen erhaltenen Zahlenwerthen die Formel . . $C_{37} H_{24} O_{10}$

Schunck schlägt vor . . . $C_{14} H_{10} H_4$
Debus „ „ . . . $C_{30} H_{20} O_9$
Rochleder „ „ . . . $C_{60} H_{38} O_{19}$

Hiergegen bemerkt Laurent mit Recht, daß es besser ist, für das Alizarin eine Formel aufzustellen, welche eine rationelle Erklärung für seine Umwandlung durch oxydirende Mittel in Phtalsäure und Oxalsäure zu geben gestattet. Von diesem Gedanken ausgehend, haben Wolff und Strecker dem Alizarin die Formel gegeben:

$$C_{10} H_6 O_3,$$

welche dieselbe Menge Kohlenstoff wie das Naphtalin enthält. Diese Formel ist jetzt fast allgemein angenommen; sie stützt sich übrigens auch auf die Identität, die zwischen der Oxynaphtalinsäure und dem Alizarin angenommen wird. Die von Laurent dargestellte Chloroxynaphtalinsäure $C_{10} H_5 Cl O_3$ besitzt in der That einige färbende Eigenschaften, so daß, so lange man diese Formel als richtig annahm, der Gedanke sehr nahe lag, es würde durch Substitution eines Atoms Wasserstoff an Stelle des einen Atomes Chlor gelingen, den Farbstoff des Krapps künstlich synthetisch darzustellen.

Bolley bemerkt hierzu, daß die Analysen von Wolff und

Strecker mehr Wasserstoff geben, als die Berechnung der Formel $C_{10}H_6O_3$ beträgt, und schlägt die Formel $C_{10}H_7O_3$ oder besser $C_{20}H_{13}O_6$ vor; indessen ist dieselbe wegen der unpaaren Anzahl von Wasserstoffatomen nicht zulässig.

Schützenberger hat aus seinen Analysen, die mit sehr reinem Material ausgeführt wurden, das mehrmals aus Alkohol oder überhitztem Wasser umkrystallisirt und vorher schon ein- oder zweimal sublimirt war, ebenfalls die Formel von Strecker und Wolff $C_{10}H_6O_3$ berechnet. Schützenberger stellt hierbei noch die Frage auf, ob es nicht besser wäre, diesen Ausdruck zu verdoppeln und zu schreiben $2\,C_{10}H_6O_3 = C_{20}H_{12}O_6$. Folgende Beobachtungen sprechen sehr zu Gunsten der letzteren Ansicht.

In seinen Charakteren und seinen färbenden Eigenschaften nähert sich das Alizarin so sehr dem Purpurin, daß man in manchen Fällen diese beiden Körper verwechseln könnte. Die Zusammensetzung des Purpurins ist aber (nach Schützenberger) $= C_{20}H_{12}O_7$. Also ist ganz naturgemäß anzunehmen, daß das Alizarin dieselbe Menge Kohlenstoff enthält wie das Purpurin. Schreibt man $C_{20}H_{12}O_6$, so würde sich die Formel des Alizarins von der des Purpurins nur durch einen Mindergehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheiden, und aus diesem Verwandtschaftsverhältniß würde sich sehr gut die große Analogie dieser beiden Körper ergeben.

Außerdem hat Schützenberger durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Alizarin ein Benzoylderivat erhalten, welches zu der Formel $C_{20}H_9(C_7H_5O)_3O_6$ — Tribenzoylalizarin — führt. Die Analysen von verschiedenen Alizarinverbindungen (Calcium, Barium u. s. w.), die von Debus, Wolff und Strecker ausgeführt wurden, weisen gleichfalls darauf hin, daß das Alizarin eine dreiatomige Säure oder ein Phenol ist von der Formel:

$C_{20}H_{12}O_6$; die Salze desselben: $C_{20}H_9M_3O_6$.

Der hauptsächlichste Grund, aus dem man den einfacheren Ausdruck $C_{10}H_6O_3$ angenommen — die Identität des Alizarins mit der Oxynaphtalinsäure — ist fortgefallen. Es ist gelungen, den letzteren Körper darzustellen, und es hat sich gezeigt, daß er kein einziges Merkmal des Krappfarbstoffes besitzt.

In allerneuster Zeit (1868) haben sich Graebe und Liebermann mit der Untersuchung von Alizarin[1]) beschäftigt und für

[1]) Sitzungsberichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. Erster Jahrgang 1868, März, pag. 49.

dasselbe eine von den obigen Angaben abweichende Formel aufgefunden. Da die Chloroxynaphtalinsäure nach den Untersuchungen von Graebe[1]) als ein Chinon anzusehen ist, so war es wahrscheinlich, daß auch das Alizarin in die Klasse der Chinone gehöre. Um diese Ansicht experimentell zu prüfen, war es nothwendig, die Konstitution des Kohlenwasserstoffs aufzuklären, der dem Alizarin zu Grunde liegt. Mit Hilfe der von Baeyer angegebenen Methode, aromatische Verbindungen durch Zinkstaub zu reduziren, ist es gelungen, die Muttersubstanz des Alizarins darzustellen. Durch Erhitzen des letzteren mit Zinkstaub bildet sich ein Kohlenwasserstoff, welcher die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}$ hat und der in seinen Eigenschaften genau mit dem Anthracen übereinstimmt. Mit Pikrinsäure gab derselbe die charakteristische rothe Verbindung. Das Anthracen ist das einzige Produkt bei dieser Reaktion und wird sofort rein erhalten.

Für das Alizarin, welches demnach ein Derivat des Anthracens ist, muß in Folge dieses Versuches die Formel

$$C_{14}H_8O_4$$

angenommen werden, mit der auch die älteren Analysen von Schunck und Robiquet, so wie die neuen von Bolley und Rosa besser übereinstimmen als mit der bisher adoptirten Formel.

Gestützt auf die Aehnlichkeit der physikalischen Eigenschaften des Alizarins mit denen der Chloroxynaphtalinsäure und des Oxynaphtochinons $[C_{10}H_5(HO)(\overset{\shortparallel}{O})_2]$ von Martius und Grieß scheint die rationelle Formel des Alizarins folgende zu sein:

$$C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\ \shortparallel\\ (O_2)\end{matrix}\right. \text{ Alizarin, Bioxyanthrachinon.}^{2)}$$

Das Alizarin ist folglich weder isomer noch polymer mit dem Oxynaphtochinon $C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}OH\\ \shortparallel\\ (O_2)\end{matrix}\right.$, das sich vom Naphtalin ableitet, und aus dem durch Zinkstaub Naphtalin entsteht.

Strecker[3]) hat in Folge der Arbeiten von Liebermann und Graebe ebenfalls neuere Analysen des Alizarins veröffentlicht, welche diese Formel vollkommen bestätigen.

---

[1]) Sitzungsberichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. 1868, Nr. 4, pag. 36.

[2]) Anthrachinon nennen die Untersucher das Chinon des Anthracens

$$C_{14}H_8\overset{\shortparallel}{(O_2)}.$$

[3]) Zeitschrift für Chemie von Beilstein, 1868, März.

Derivate des Alizarins.

Das Alizarin verhält sich wie eine schwache Säure, die mit Basen Verbindungen eingehen kann. Mit den Alkalien bildet es Salze, die in Wasser leicht löslich, weniger löslich in starkem Alkohol und vollkommen unlöslich in Aether sind. Die Farbe der wässrigen Lösungen der Alkalializarate ist ein sehr schönes bläuliches Violet. Die Natriumverbindungen des Alizarins erhält man sehr leicht im krystallisirten Zustande, wenn man in Alkohol suspendirtes Alizarin mit einer alkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd mischt und auf diese Mischung eine Schicht Aether gießt. Man läßt das Ganze in einem verschlossenen Gefäße ruhig stehen, wobei sich der Aether nach und nach mit der Flüssigkeit vermischt und die Natriumverbindung in feinen krystallinischen Nadeln ausscheidet. — Die alkalischen Erden und die Metalle geben unlösliche Verbindungen, Lacke genannt, die verschieden gefärbt sind, bald violet, bald roth, bald schwarz; die Thonerdelacke sind roth oder rosa, die des Eisenoxyds violet oder schwarz.

Die Zusammensetzung dieser Salze ist bis jetzt wenig bekannt. Wolff und Strecker haben die Niederschläge untersucht, welche sie durch Chlorbarium oder Chlorcalcium in einer ammoniakalischen Lösung von Alizarin erhielten und stellen für dieselben folgende Formel auf:

$$C_{40}\,H_{18}\,\overset{II}{Ba}_3\,O_{12} + 6\,H_2\,O$$

$$C_{40}\,H_{18}\,\overset{II}{Ca}_3\,O_{12} + 6\,H_2\,O$$

NB. Die Formel des Alizarins verdoppelt sich hier durch Eintritt von 3 Atomen eines zweiwerthigen Metalls. — Da die Arbeiten von Liebermann und Gräbe über das Alizarin gegenwärtig noch nicht abgeschlossen sind, so läßt sich die Zusammensetzung dieser Salze nach der von den beiden Chemikern aufgestellten Formel noch nicht angeben. —

Wolff und Strecker haben zwei Bariumverbindungen mit verschiedenem Wassergehalt erhalten; sie sättigten eine alkoholische Lösung von Alizarin mit Barytwasser, entfernten den überschüssigen Baryt durch Auswaschen mit Wasser bei Luftabschluß und zogen den Ueberschuß von Alizarin durch kochenden Alkohol aus. Die Verbindungen entsprechen der Formel

$$C_{20}\,H_{10}\,\overset{II}{Ba}\,O_6 + 2\,H_2O \text{ und } C_{40}\,H_{18}\,\overset{II}{Ba}_3\,O_{12} + 6\,H_2O;$$

letzteres Salz verliert bei einer Temperatur von 120° 3 Moleküle Wasser.

Durch Auflösen von Alizarin in Ammoniak und Vertreiben des Ueberschusses von Ammoniak durch Verdunsten erhielten sie beim Fällen mit Chlorbarium ein Salz, welches 3 Moleküle Alizarin $(C_{20}H_{12}O_6)_3$ und 2 Moleküle Baryt $(\overset{II}{Ba}O)_2$ enthielt.

Die Bleiverbindung von Schunck besteht aus

$$C_{40}H_{16}\overset{II}{Pb}_3O_{12} + H_2O$$

Die kohlensauren, phosphorsauren, pyrophosphorsauren, borsauren, kieselsauren und ölsauren Alkalien und im Allgemeinen alle die Salze, die auf Lackmuspapier eine alkalische Reaktion ausüben, lösen namentlich beim Erhitzen das Alizarin mit rothvioletter Farbe auf.

Einwirkung von Ammoniak. — Eine wässrige Lösung von kaustischem Ammoniak übt auf das Alizarin eine eigenthümliche Wirkung aus, welche dem bei der Carminsäure stattfindenden Vorgange sehr ähnlich ist.

Anfänglich löst sich das Alizarin mit einer charakteristischen blauvioletten Farbe auf, aus der es Säuren ohne Veränderung in orangegelben Flocken niederschlagen; erwärmt man jedoch die Lösung ungefähr 12 Stunden lang in einem verschlossenen Gefäße auf 100° oder läßt man sie einige Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so fällen Säuren aus ihr nur noch eine sehr dunkelviolette flockige Masse, welche die Elemente des Alizarins und des Ammoniaks enthält; diese sind in der Verbindung fester mit einander verbunden als in der ursprünglichen Ammoniumverbindung, da selbst starke Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure, keine Ausscheidung von Alizarin mehr bewirken.

Diese Verbindung, welche den Namen Alizarinamid oder Alizareïn[1]) erhalten hat, bildet sich bei Luftabschluß und ohne Mitwirkung von Sauerstoff. Als feuchter Brei ist sie röthlich violet, getrocknet fast schwarz. In kochendem Wasser ist sie ziemlich leicht, in verdünntem kalten Alkohol mit schön violettrother Farbe löslich; auch in Aether löst sie sich auf. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösungen scheidet sich das Alizareïn als krystallinisches Pulver ab. Auf einem Platinblech erhitzt, verbrennt es, ohne zu sublimiren; beim Kochen mit kaustischen Alkalien entwickelt es Ammoniak, gelöschter Kalk entwickelt in der Kälte kein Ammoniak. Vorgebeizte Gewebe nehmen in einer Lösung von Alizareïn eine Farbe an, welche an die des Krapps

[1]) Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd. XXXI, pag. 503.

erinnert, aber weniger glänzend und mehr ein fahles Violet ist. Nicht mordancirte Wolle färbt es blaßlila.

Aus den Analysen des Alizarinamids ergab sich die Formel:

$C_{20}H_{12}O_6, NH_3$ (Schützenberger).

Aethylderivat.[1]) — Erhitzt man die Natriumverbindung des Alizarins in einem verschlossenen Gefäße auf 120° mit Jodäthyl, so erhält man ein hellgelbes Aethylderivat, das in Wasser unlöslich, in Alkohol jedoch löslich ist und die Formel

$$C_{20}H_9(C_2H_5)_3O_6$$

zu haben scheint.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72,2	71,4
Wasserstoff	5,5	5,5

Benzoylderivat. — Chlorbenzoyl wirkt bei 190° auf Alizarin ein. Unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure bildet sich eine gelbe Verbindung, die in Wasser unlöslich, in Alkohol jedoch löslich ist und aus diesen Lösungen krystallisirt; es löst sich ferner nicht in kaltem Ammoniak und kaustischen Alkalien, wird jedoch beim Kochen verseift. Es bildet sich hierbei die Alkaliverbindung des Alizarins und der Benzoesäure.

Seine Zusammensetzung entspricht nach Schützenberger's Angaben der Formel:

$$C_{20}H_9(C_7H_5O)_3O_6$$

Diese Formel entspricht folgenden Zahlenwerthen:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74,54	74,88
Wasserstoff	3,63	3,88

Oxydirende Agentien. — Oxydationsmittel wirken auf das Alizarin sehr leicht ein; Salpetersäure und Eisenchlorid verwandeln es in Phtalsäure und Oxalsäure, wie es folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_{20}H_{12}O_6 + 2H_2O = \underbrace{2(C_2H_2O_4)}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{2(C_8H_6O_4)}_{\text{Phtalsäure}}$$

Einwirkung von Reduktionsmitteln. — Die Einwirkung von reduzirenden Agentien auf das Alizarin ist noch nicht untersucht; man weiß nur, daß es reduzirbar ist.

Erhitzt man eine alkalische Lösung von Alizarin mit Aldehyd, so

---

[1]) Bulletins de la société chimique de Paris (2. série), Bd. IV, pag. 12.

verändert sich die Farbe der Flüssigkeit von Violet ins Orange, Säuren fällen aus dieser Lösung gelbe Flocken. Nascirender Wasserstoff entfärbt Alizarinlösungen bis zu einem gewissen Punkte.

Darstellung des Alizarins.

Die Darstellung des Alizarins ist eine langwierige und unangenehme Arbeit, wenn es sich um einigermaßen größere Quantitäten handelt.

Die von Robiquet, Runge, Debus, Schunck, Wolff und Strecker, Higgin und Anderen angegebenen Methoden sind sehr mühsam und geben im Verhältniß zu der in dem Krapp enthaltenen Quantität nur eine sehr geringe Menge Alizarin. Theils beabsichtigten die genannten Chemiker bei ihren Angaben, jedwedes Reagenz auszuschließen, das fähig wäre, die im Krapp enthaltenen Verbindungen zu modifiziren, theils auch die Präexistenz des Alizarins im Krapp zu zeigen. Jetzt, da über diesen Punkt kein Zweifel mehr herrscht, haben alle diese Methoden nur noch historisches Interesse, und man kann zur Gewinnung des Alizarins schneller zum Ziele führende Wege einschlagen. Deshalb führen wir sie auch nur kurz an und besprechen nur diejenigen genauer, die in praktischer Hinsicht wichtig sind.

Verfahren von Robiquet und Colin.[1]) — Die Methode, nach welcher diese beiden Chemiker zum ersten Male reines Alizarin darstellten, besteht darin, die mit Wasser gut ausgewaschene Pektin haltige Gallerte, die sich aus einem kalten Aufguß von Elsasser Krapp freiwillig bildet, mit kochendem absoluten Alkohol zu extrahiren. Die stark konzentrirten und mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösungen werden in Wasser gegossen. Es bildet sich hierbei ein starker gelber Niederschlag, den man durch Dekantiren auswäscht; hierauf wird er abfiltrirt und getrocknet. Der zurückbleibende pulverförmige Rückstand hat das Aussehen von spanischem Tabak. Durch langsame Sublimation oder durch Verdunsten der ätherischen Lösungen erhält man Krystalle in dünnen Blättchen oder kleinen glänzenden Nadeln von goldgelber Farbe.

Verwendet man zur Bereitung der Gallerte, anstatt 15° bis 20°, nur 4° warmes Wasser, so liefert das alkoholische Extrakt bei der Sublimation nur sehr wenig Alizarin von schmutziger Farbe.

[1]) Annales de chimie et de physique [2], Bd. XXXIX, pag. 225. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. XXIV, pag. 530. — Berzelius, Jahresbericht, Bd. XII, pag. 265.

Runge'sches Verfahren.[1]) — Runge weicht 4 Pfund gröblich zerschnittene Krappwurzel sechsmal jedesmal 12 Stunden lang mit frischem kalten Wasser ein, wäscht aus und kocht die zu einem Brei zerstampfte Wurzel mit 12 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser eine Stunde lang; die Flüssigkeit wird abfiltrirt und der Rückstand mit 6 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser ausgekocht. Die vereinigten Auszüge läßt man vier Tage lang stehen, während welcher Zeit sich unreines Alizarin als braunrother Niederschlag absetzt. Dieser wird zur Entfernung der Thonerde mehrmals mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, das darin Unlösliche in kochendem Alkohol aufgelöst, und die filtrirte Flüssigkeit soweit eingedampft, bis sich eine Krystallhaut bildet. Man erhält hierdurch das Alizarin als ein orangegelbes Pulver, das mit kaltem Alkohol ausgewaschen und mit Alaun bis zum Kochen erhitzt wird, um die letzten Spuren von Purpurin zu entfernen; schließlich läßt man das so erhaltene Produkt aus Aether umkrystallisiren.

Debus'sches Verfahren.[2]) — Man verarbeitet eine wässrige Abkochung von Holländischem Krapp und scheidet die Farbstoffe durch Erhitzen mit Bleihydroxyd ab. Die hierdurch erhaltene Verbindung wird mit Schwefelsäure behandelt, das Gemisch von schwefelsaurem Blei und Farbstoff ausgewaschen und hierauf mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Flüssigkeit wird mit Zinkoxyd angerührt und gekocht, wodurch sich das Alizarin auflöst. Die Zinkverbindung wird durch Schwefelsäure zerlegt und der Farbstoff durch Aether ausgezogen. Man wiederholt die Behandlung mit Zinkoxyd mehrmals und digerirt die Farbstoffe, nachdem man sie zum letzten Mal mit Schwefelsäure abgeschieden hat, mit kochender Alaunlösung. Beim Erkalten scheidet sich das Alizarin aus, während das Purpurin in Lösung bleibt.

Higgin'sches Verfahren.[3]) — Higgin fällt eine wässrige Krapplösung mit einer Säure. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit seinem gleichen Gewicht Kreide digerirt und die Mischung durch kochendes Wasser ausgezogen. Das Alizarin bleibt als Kalkverbindung unlöslich zurück; man zerlegt diese durch Salzsäure und krystallisirt den ausgeschiedenen Farbstoff aus Alkohol um.

Schunck'sches Verfahren.[4]) — Das Rubian wird durch hinreichend lange fortgesetztes Auskochen mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt

[1]) Journal für praktische Chemie, Bd. V, pag. 363.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXVI, pag. 351.

[3]) Journal für praktische Chemie, Bd. XLVI, pag. 1.

[4]) Annal. der Chem. und Pharm., Bd. LXXXI, pag. 336; Bd. LXXXVII, pag. 344; Bd. LXVI, pag. 175. — Polytechnisches Centralblatt, 1852, pag. 771.

und die ausgeschiedenen orangegelben Flocken mit Alkohol behandelt. Beim Erkalten der Lösung setzen sich gelbe Krystalle von Rubianin ab; die Mutterlauge wird mit essigsaurem Aluminium versetzt, der entstandene Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und durch Chlorwasserstoffsäure gefällt. Die sich ausscheidenden gelben Flocken werden in Alkohol aufgelöst und ein Harz (Verantin) durch Hinzufügen von essigsaurem Kupfer als ein röthlichbraunes Pulver abgeschieden; schließlich schlägt man das Alizarin durch Chlorwasserstoffsäure nieder und reinigt es durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol. Man kann auch die orangegelben Flocken, die sich während der Zersetzung des Rubians abscheiden, in Alkohol auflösen, die Flüssigkeit mit Aluminiumhydroxyd digeriren, den Lack mit kohlensaurem Natrium auswaschen, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen und die Lösung zur Krystallisation bringen. — Das Rubian kann ganz vortheilhaft durch eine wässrige Krappabkochung ersetzt werden.

Rochleder'sches Verfahren.[1]) — Rochleder fällt eine wässrige Abkochung von Levante-Krapp durch neutrales essigsaures Blei. Der violette Niederschlag wird ausgewaschen, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Man filtrirt ab, wäscht das Schwefelblei, welches Alizarin, Purpurin und eine gelbe Substanz enthält, aus und extrahirt das Bleisulfuret mit Alkohol. Die dunkelgelbe Lösung wird durch Wasser gefällt. Die ausgeschiedenen Flocken werden getrocknet, mit kaltem Aether ausgewaschen und in kochendem Aether aufgelöst. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bleibt das Alizarin in Gestalt von orangefarbenen glänzenden Blättchen zurück.

Wolff und Strecker'sches Verfahren.[2]) — Ein wässriger Auszug von Avignoner Krapp wird durch Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen und noch feucht mit einer konzentrirten Lösung von Chloraluminium versetzt. Die Farbstoffe lösen sich auf, während unlösliche braune Substanzen zurückbleiben. Durch Chlorwasserstoffsäure bildet sich in der abfiltrirten Flüssigkeit ein flockiger, bisweilen krystallinischer Niederschlag, der aus Alizarin und Purpurin besteht. Der Niederschlag wird in Alkohol gelöst und die Flüssigkeit mit Aluminiumhydroxyd digerirt.

Das Metalloxyd verbindet sich mit den Farbstoffen. Der entstandene Lack wird mit einer konzentrirten Lösung von kohlensaurem

[1]) Journal für praktische Chemie, Bd. LV, pag. 385. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CXXIV, pag. 201. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXX, pag. 32; Bd. LXXXII, pag. 205 und 215.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXV, pag. 1.

Natrium gekocht, wodurch sich das Purpurin mit dunkelrother Farbe auflöst, während das Alizarin mit dem Aluminium verbunden zurückbleibt. Letztere Verbindung wird durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt; das hierdurch frei werdende Alizarin wird ausgewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. —

Von den angeführten Methoden zur Darstellung von Alizarin ist unstreitig die von Runge angegebene die zweckmäßigste.

Um sich reines Alizarin möglichst schnell herzustellen, muß man sich einen geeigneten alizarinreichen Krappauszug verschaffen; die zweckmäßigsten Auszüge sind die aus Avignoner Krapp mit Holzgeist oder Alkohol bereiteten; man kann sich dieselben sehr leicht in einem kontinuirlichen Extraktionsapparat darstellen. Sind die alkoholischen Auszüge hinreichend konzentrirt, so scheiden sich beim Erkalten rothe Körner aus, welche man zweckmäßig von einer flüssigen harzartigen Substanz trennt, die sich auf Zusatz von Wasser abscheidet. Diese Körner sind zur Alizarindarstellung sehr geeignet.

Man kann auch mit vielem Vortheil das im Handel vorkommende gelbe Alizarin verwenden, das durch die fabrikmäßige Behandlung des grünen Alizarins gewonnen wird (s. weiter unten), oder auch aus einem türkisch-roth gefärbten und avivirten Gewebe den Farbstoff ausziehen. Zu diesem Zweck schneidet man einige Meter eines derartigen Stoffes in Streifen und laugt dieselben mit Alkohol von 85 Prozent aus, den man mit einer genügenden Menge Schwefelsäure versetzt hat. Hierdurch löst man gleichzeitig das Fett, die Thonerde und den Farbstoff auf. Sättigt man hierauf genau mit Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag von weißen Krystallen, die aus einer Mischung von Ammoniumalaun und schwefelsaurem Ammonium bestehen. Die Flüssigkeit wird filtrirt, eingedampft und mit Wasser gefällt; man laugt den getrockneten, aus einer Mischung von Fett und Farbstoff bestehenden Niederschlag mit kaltem Schwefelkohlenstoff aus, wobei sich die Fettsubstanz auflöst, während das Alizarin fast rein zurückbleibt.

Alle diese Produkte lassen sich theils durch Sublimation, theils durch Umkrystallisiren aus überhitztem Wasser oder einer überhitzten Mischung von Wasser und $\frac{1}{10}$ Theil Alkohol leicht reinigen.

Der im Türkisch-Roth enthaltene Farbstoff ist so rein, daß er fast ohne Verlust sich sublimiren läßt; bei den übrigen oben erwähnten Extrakten ist dies nicht der Fall. Sie sind weniger reich und hinterlassen mehr Kohle; außerdem ist das Alizarin mit empyreumatischen Stoffen verunreinigt. Man kann dieselben durch Waschen mit kaltem

Alkohol und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol von den fremden Substanzen befreien (s. die Angaben, das Alizarin zur Krystallisation zu bringen).

Anwendung des Alizarins.

Das Alizarin verhält sich wie eine schwache Säure; es besitzt die Eigenschaft, mit verschiedenen Metalloxyden, hauptsächlich mit den Hydroxyden des Aluminiums und des Eisens, gefärbte, unlösliche Verbindungen — sogenannte Lacke — zu bilden, welche für die Krappfärberei von hoher Bedeutung sind.

Es färbt die Thonerdemordants roth und rosa; die hierduch erzeugten Farben sind am Licht, in Seifenlaugen und beim Durchnehmen durch verdünnte Salpetersäure sehr haltbar. Nach diesen Passagen, aus denen zusammengenommen das Aviviren der mit Krapp gefärbten Zeuge besteht, zeigen die durch das Alizarin erzeugten Farben eine sehr lebhaft rothe oder schwach bläulich rosenrothe Nüance. Die Eisenmordants werden gleichfalls sehr ächt schwarz oder violet gefärbt.

Reines Alizarin besitzt ein ungefähr neunzigmal so großes Färbevermögen als ein guter Krapp. Um mit krystallisirtem Alizarin gute Farben darzustellen, ist es besser, es in einem Mörser mit Alkohol zu zerreiben und das Ganze in reines Wasser zu gießen, zu welchem man eine kleine Menge Kreide hinzugesetzt hat.

Erst bei 70° bis 80° fängt das Alizarin an, sich merklich in Wasser aufzulösen, auch bemerkt man vorher keine Wirkung auf das Zeug. Um die Flotte zu erschöpfen, ist es gut: 1) keine zu große Menge Wasser anzuwenden (auf 0,15 Gramm Alizarin 250 Kubikcentimeter), 2) die Flüssigkeit auf einem Wasserbade bis nahe zum Kochen zu erhitzen und sie fast bis zur Trockne auf der Probe abzudampfen. Nur auf diese Weise kann man das Färbevermögen des Alizarins ganz genau abschätzen.

Der auf den mit Krapp in Roth, Rosa, Violet oder Türkisch-Roth gefärbten Gespinnsten nach dem Aviviren zurückbleibende Farbstoff ist, nach den Untersuchungen von Schützenberger, ein Alizarinlack, welcher nur Spuren von Purpurin enthält. Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß das Alizarin das wichtigste Pigment des Krapps ist, wie wir dies bereits im Anfang unserer Betrachtungen erwähnt haben.

Purpurin.

Die ersten Angaben über das Vorhandensein eines rothen, vom Alizarin verschiedenen Farbstoffes im Krapp rühren von Robiquet

und Colin her, welche denselben im Jahre 1828, jedoch noch unrein, darstellten. Runge gelang es zuerst, ihn völlig rein zu erhalten.

Die beiden Ersteren isolirten das Purpurin, indem sie Avignoner Krapp unter Vermeidung zu hoher Temperaturgrade mit konzentrirter Schwefelsäure behandelten. Die hierdurch erhaltene Kohle (charbon sulfurique de garance) wurde gut mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit einer Alaunlösung (12 Theile Alaun auf 100 Theile Wasser) eine Viertelstunde lang gekocht und die Flüssigkeit siedend heiß abfiltrirt. Aus dem mit etwas Schwefelsäure versetzten Filtrat scheiden sich beim Erkalten rothe Flocken und Krystalle von Alaun aus. Man sammelt diese Flocken auf einem Filtrum und wäscht sie mit reinem Wasser aus.

Die Menge der zur Darstellung der Krappkohle erforderlichen Schwefelsäure richtet sich nach der Art und der Masse des verarbeiteten Krapps. Bei Elsasser Krapp gebraucht man pro Kilogramm ½ Theil, dagegen 3 bis 4 Theile, wenn man nur 25 bis 30 Gramm pulverförmigen Krapp in Arbeit nimmt. Die Behandlung mit Schwefelsäure bezweckt, die schleimigen Substanzen, welche das Auswaschen erschweren würden, zu entfernen. Es ist ersichtlich, daß er vorzuziehen sein würde, schon vorher mit Wasser ausgewaschenen Krapp zu verwenden.

Das Robiquet'sche Purpurin enthält noch Alizarin, unterscheidet sich aber von diesem durch eine größere Löslichkeit in Alaun, welcher davon eine schöne rosenrothe Farbe annimmt.

Man kann auch ausgewaschenen Krapp mit kochender Alaunlösung behandeln und die Abkochung mit Schwefelsäure fällen. Aus 90 Theilen ausgewaschenem Krapp erhielt Camillus Koechlin 4,5 Theile Purpurin.

Gauthier de Claubry und Persoz rühren den Krapp mit Wasser zu einem Brei an und setzen auf jedes Kilogramm Pulver 90 Gramm Schwefelsäure hinzu. Man bringt das Gemisch durch einen Dampfstrom zum Kochen, sammelt hierauf den Krapp auf einem Filtrum und wäscht ihn aus. Der Rückstand wird anfänglich durch kohlensaures Natrium, an das er den rothen Farbstoff oder das Alizarin (?) abgiebt, und dann mit kochender Alaunlösung ausgelaugt. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der Thonerde haltigen Flüssigkeit scheiden sich orangefarbene Flocken aus, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether behandelt werden. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erhielten Persoz und Gauthier de Claubry Krystallnadeln von ungefähr einem Centimeter Länge und nannten den Körper rosen-

rother Farbstoff des Krapps (Matière rose de la garance). Er unterscheidet sich von dem rothen Farbstoff durch seine leichte Auflöslichkeit in Alaun und seine Unlöslichkeit in Zinnchlorür.

Runge und Debus kochen ausgewaschenen Krapp mit Alaun. Das Filtrat läßt man einige Zeit lang stehen, damit sich das aufgelöste Alizarin wieder ausscheiden kann. Ist dies geschehen, so filtrirt man noch einmal und versetzt die rosenrothe Flüssigkeit mit Schwefelsäure. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Flocken werden ausgewaschen, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt und in der Hitze in 85 prozentigem Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether reinigt.

Wolff und Strecker verfahren ebenso, indem sie gegohrenen und ausgewaschenen Krapp anwenden. Bei dieser Behandlung erhielten sie keine Spur von Alizarin und schlossen daraus, daß bei der Gährung das Alizarin sich in Purpurin verwandelt. Diese Annahme ist nicht richtig.

Als ein gutes Mittel, das Alizarin vom Purpurin zu trennen, schlagen sie noch vor, die Mischung der beiden Farbstoffe mit Aluminiumhydroxyd zu digeriren und den hierdurch entstehenden Lack mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium zu kochen, wodurch das Purpurin aufgelöst wird. So fällt man z. B. eine wässrige Abkochung von Avignoner Krapp durch Schwefelsäure und kocht den Niederschlag mit einer konzentrirten Lösung von Chloraluminium; die aufgelösten Farbstoffe werden durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, ausgewaschen und mit Aluminiumhydroxyd gekocht; alsdann verfährt man, wie oben angegeben.

Von allen zur Darstellung von reinem alizarinfreien Purpurin vorgeschlagenen Methoden ist die von Kopp angegebene wol die praktischste und am schnellsten zum Ziele führende. Schaaff und Lauth fertigen nach dieser Vorschrift ein im Handel unter dem Namen Purpurin bekanntes Präparat; obwol dieses kein reines Purpurin ist, so ist es doch möglich, sich daraus mit der größten Leichtigkeit die reine Verbindung darzustellen.

Schiffert und Schützenberger[1]) haben dies Präparat benutzt, das Purpurin genauer zu untersuchen und seine Zusammensetzung festzustellen. Das Ergebniß ihrer Arbeiten war:

---

[1]) Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd. XXXIV, pag. 70. — Journal für praktische Chemie, Bd. XCVI, pag. 263.



1) das Purpurin ist eine wirkliche chemische Verbindung und nicht ein mit fremden Substanzen verunreinigtes Alizarin (wie dies Schunck angab);

2) die von Runge, Debus und namentlich von Strecker und Wolff über die Eigenschaften dieses Körpers gemachten Angaben sind vollkommen richtig.

Da ihnen eine größere Menge Material zu Gebote stand, so gelang es Schiffert und Schützenberger, sich ein reines Produkt leicht darzustellen; sie haben indeß, trotzdem ihre Analysen nicht viel von den von Wolff und Strecker gemachten abwichen, eine andere Formel für das Purpurin angegeben.

Das käufliche Purpurin wird dargestellt, indem man die rothen Flocken, die sich beim Erhitzen einer schwefligsauren Lösung von Elsasser Krapp mit 2 bis 3 Prozent Chlorwasserstoffsäure abscheiden, abfiltrirt, auswäscht und trocknet.

Bei der Untersuchung dieses Körpers, welche mit Anwendung von indifferenten Lösungsmitteln ausgeführt wurde, gelang es ihnen, folgende Körper zu isoliren: Zwei rothe Farbstoffe (Purpurin im engeren Sinne und Pseudopurpurin), ein orangefarbenes und ein gelbes Pigment; alle vier Substanzen wurden krystallisirt erhalten und haben verschiedene Charaktere und eine bestimmte Zusammensetzung.

Um diese Körper zu trennen, wurden 500 Gramm rohes Purpurin mit 85 prozentigem und auf 50° erwärmtem Alkohol behandelt. Die ersten Auszüge haben eine sehr dunkelbraune Farbe und sind ziemlich reich an Farbstoffen. Die folgenden sind röthlich gefärbt und enthalten nur sehr wenig aufgelöste Stoffe. Der größte Theil der Masse bleibt unaufgelöst.

Beim Erkalten der alkoholischen Auflösung scheidet sich eine geringe Menge von kleinen Nadeln ab, die aus noch unreinem Purpurin bestehen; man filtrirt sie ab und konzentrirt die Mutterlauge ziemlich stark. Beim Erkalten gesteht sie zu einer Masse von weichen, käseartigen krystallinischen Klümpchen. Man preßt diese aus, löst sie in etwas warmem Alkohol auf und erhält durch abermaliges Krystallisiren den Farbstoff fast vollkommen rein. — Die aus der käseartigen Masse abgepreßte Mutterlauge wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit rektifizirtem Benzol behandelt, wodurch eine kleine Menge einer gelben Substanz ausgezogen wird, während der orangefarbene Farbstoff unlöslich zurückbleibt. Die Lösung in Benzol wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit kaltem Alkohol aus-

gelaugt; schließlich wird die alkoholische gelbe Lösung konzentrirt und in chlorwasserstoffsäurehaltiges Wasser eingegossen. Der gelbe Farbstoff wird alsdann in Flocken ausgefällt, welche aus Alkohol, Benzol oder Aether umkrystallisirt werden.

Der in warmem Alkohol unlösliche oder wenig lösliche Theil des rohen Purpurins beträgt ungefähr $\frac{9}{10}$ der gesammten Masse. Man läßt diese mit starkem Alkohol auskochen. Aus den ersten Auszügen scheiden sich beim Erkalten kurze feine Nadeln von eigentlichem Purpurin aus, welche durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten werden können. Wenn die siedenden alkoholischen Auszüge nicht mehr krystallisiren, so bleibt noch eine ziegelrothe pulverförmige Masse zurück, die ungefähr drei Viertel der Gesammtmasse ausmacht. Man trocknet diese, behandelt sie mehrmals mit kochendem Benzol und filtrirt heiß ab. Die orangefarbene Lösung geht sehr schnell durch das Filtrum und gesteht beim Erkalten in Folge der Ausscheidung von feinen verfilzten Nadeln fast zu einer festen Masse, die sich beim Auspressen sehr zusammenzieht. Die krystallisirte Masse vom ersten Auslaugen mit Benzol enthält noch Purpurin, während die folgenden ausschließlich aus Pseudopurpurin bestehen. Wiederholt man das Auskochen mit Benzin, so löst sich schließlich mit Ausnahme eines geringen schwarzen Rückstandes Alles wieder auf.

Die Abscheidung der vier Pigmente beruht also in der verschiedenen Löslichkeit in Alkohol und Benzol.

Das Gelb und das Orange sind in warmen Alkohol leicht löslich, das Purpurin und das Pseudopurpurin nur sehr wenig.

Der gelbe Farbstoff ist in Benzol löslich, der orangefarbene nicht; Purpurin löst sich ziemlich gut in kochendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten heraus; das Pseudopurpurin ist in kochendem Alkohol wenig löslich.

Der gelbe Farbstoff, Xanthopurpurin, ist von dem Kuhlmann'schen Xanthin vollkommen verschieden; er findet sich übrigens nur in sehr geringer Menge im käuflichen Purpurin, da 500 Gramm nicht viel mehr als 1 Gramm gegeben haben. Der orangefarbene Körper und das Purpurin finden sich darin fast in gleichen Verhältnissen und betragen zusammen ungefähr ein Viertel der Gesammtmasse; der Rückstand besteht aus Pseudopurpurin.

Will man nur Purpurin darstellen, so ist es viel vortheilhafter, das käufliche Purpurin auf dem Boden eines kleinen Porzellantiegels in dünner Schicht auszubreiten, den Tiegel mit einem Blatt Filtrir-

papier zu bedecken und auf einem Sandbade zu erhitzen, wodurch das Purpurin allein sublimirt, während ein voluminöser Rückstand von Kohle zurückbleibt.

Während dieser Sublimation zersetzen sich das Pseudopurpurin und der orangefarbene Farbstoff und verwandeln sich theilweise in Purpurin. Man kann auch vorher mit warmem Alkohol ausgewaschenes käufliches Purpurin in zugeschmolzenen Röhren mit Alkohol auf 200° erhitzen; alsdann verwandelt sich das Produkt fast gänzlich in lange schöne Nadeln von Purpurin, indem sich gleichzeitig ein schwarzer pulverförmiger Rückstand ausscheidet. Auch hier verändert sich das Pseudopurpurin in Purpurin.

Diese Umwandlung erklärt sich leicht aus der Zusammensetzung der beiden Körper, da das Pseudopurpurin von dem Purpurin nur durch einen größeren Sauerstoffgehalt unterschieden ist.

Eigenschaften des Purpurins. — Seine Farbe ist röther als die des Alizarins. Es sublimirt bei 250° unter entschiedener partieller Zersetzung und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Die Krystalle sehen stets wie der Bart einer Vogelfeder aus; das Alizarin zeigt diese Erscheinung mitunter ebenfalls, krystallisirt jedoch meistens in Nadeln.

Löst man sublimirtes Purpurin in kochendem Alkohol auf, so scheidet es sich beim Erkalten in schönen rothen, etwas orangegelb gefärbten Nadeln aus, die über 1 Centimeter lang sind. Vor der Sublimation krystallisirt das Purpurin aus Alkohol nur in sehr kleinen zusammengruppirten Nadeln.

Das Purpurin ist in kochendem Wasser und kochendem Alkohol etwas löslicher als das Alizarin, übrigens löst es sich in denselben Lösungsmitteln auf (Aether, Benzin, Glycerin, konzentrirte Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w.). Bei alle dem läßt sich durch die Analyse kein Unterschied zwischen beiden Präparaten auffinden.

Zusammensetzung des Purpurins. — Wolff und Strecker haben für das trockene Purpurin die Formel $C_9 H_6 O_3$ aufgestellt.

Diese Formel erfordert folgende Zahlen

	Berechnet	Gefunden (von Debus)
Kohlenstoff . . .	66,67	66,38
Wasserstoff . . .	3,70	3,87

Schützenberger und Schiffert analysirten sieben sehr reine und in langen, schönen Nadeln krystallisirende Produkte, die aus Pur-

purin von verschiedenem Ursprung dargestellt waren; alle Analysen ergaben übereinstimmende Zahlen, aus denen sich die Formel

$$C_{20} H_{12} O_7$$

berechnen ließ. Die Zahlenwerthe sind folgende:

	Berechnet	Gefunden (im Durchschnitt)
Kohlenstoff . . .	65,93	65,85
Wasserstoff . . .	3,29	3,30

Liebermann und Gräbe[1]) sind bei ihrer Untersuchung der Krappfarbstoffe zu andern Resultaten gelangt. Es ist ihnen nämlich gelungen, durch Einwirkung von Zinkstaub auf Purpurin ebenfalls Anthracen darzustellen, welches durchaus mit dem Derivat des Alizarins identisch ist. Das Purpurin leitet sich daher von demselben Kohlenwasserstoff ab wie das Alizarin und ist nach der Formel $C_{14} H_8 O_5$ zusammengesetzt, die genau mit Schützenberger's zahlreichen Analysen übereinstimmt. Auch Strecker[2]) hat, auf die Aehnlichkeit des Purpurins mit dem Alizarin gestützt, für ersteres dieselbe Formel aufgestellt. Da das Purpurin sich gegen reduzirende Substanzen wie das Alizarin verhält, d. h. als erstes Reduktionsprodukt einen farblosen Körper liefert, der schon durch den Sauerstoff der Luft zu Purpurin reoxydirt wird, so ist es gleichfalls als ein Derivat des Anthrachinons (von Anderson durch Oxydation des Anthracens dargestellt und von ihm Oxanthracen $C_{14} H_8 O_2$ genannt) zu betrachten, nämlich als

$$C_{14} H_5 \left\{ \begin{matrix} (HO)_3 \\ {}^{II} \\ (O)_2 \end{matrix} \right. \text{ Trioxyanthrachinon}$$

Die Graebe und Liebermann'sche Formel erfordert folgende Zahlenwerthe:

Kohlenstoff	65,63
Wasserstoff	3,13
Sauerstoff	31,22
	100,00

Alkalien (Kali- und Natronlauge, Ammoniak) lösen das Purpurin mit der charakteristischen purpurrothen Farbe auf, die ganz verschieden ist von der fast blauen Farbe der alkalischen Alizarinlösungen. Man kann auf diese Weise ein Zehntel Alizarin neben Purpurin erkennen,

---

[1]) Sitzungsberichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. 1868, Erster Jahrgang, Nr. 10, pag. 104 (Mai).

[2]) Zeitschrift für Chemie von Beilstein, 1868, April.

indem die hinreichend verdünnte Flüssigkeit in diesem Falle eine sehr merklich violette Färbung zeigt.

Alkalicarbonate, so wie im Allgemeinen die alkalisch reagirenden Salze, lösen das Purpurin mit rother Farbe auf. Von Alaun wird es leichter gelöst als das Alizarin, und beim Erkalten der rothen Lösung tritt keine Fällung ein. Die Thonerdelacke des Purpurins geben ihren Farbstoff an eine kochende Lösung von kohlensaurem Natrium wieder ab. Lange Zeit war es blos durch diese beiden Eigenschaften möglich, das Alizarin vom Purpurin zu trennen.

Die Verbindungen des Purpurins mit den Basen stehen im Allgemeinen denen des Alizarins sehr nahe. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, die Salze der alkalischen Erden, Erden und Metalle sind unlöslich. Die ersteren sind im trocknen Zustande schwarz, in den Lösungen tief dunkelroth gefärbt.

Man erhält das Natriumpurpurinat sehr leicht in schönen Krystallnadeln, wenn man in Alkohol suspendirtes Purpurin mit einer alkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd sättigt und nach Bedürfniß etwas Aether hinzufügt. Der Thonerdelack ist rein roth ohne bläulichen Reflex, der des Eisens schwarz oder violet.

Die Zusammensetzung der Salze ist noch nicht bekannt.

Einwirkung von Ammoniak. — Fügt man Salzsäure zu einer frisch bereiteten ammoniakalischen Lösung von Purpurin, so fällt der Farbstoff ohne Veränderung in orangegelben Flocken wieder aus; läßt man jedoch die Flüssigkeit einen Tag lang stehen, so ist der durch Chlorwasserstoffsäure entstehende Niederschlag dunkelviolet. Dasselbe Resultat erhält man schneller, wenn man die ammoniakalische Flüssigkeit auf 100° erhitzt.

Der durch Salzsäure erhaltene dunkelviolette Niederschlag entwickelt beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd Ammoniak. Der Stickstoff ist also mit der organischen Substanz zu einer Amidverbindung innig verbunden.

Das so erhaltene Purpurinamid oder Purpureïn ist in kochendem Alkohol mit dunkel violetrother Farbe löslich und liefert beim Verdunsten dunkle Krystalle mit grünem Reflex, wie die des Murexids.

Es färbt Seide und Wolle amaranthroth, ohne daß Mordants erforderlich sind.

Die Analyse ergab die Formel

$$C_{20}H_{13}NO_6 = C_{20}H_{12}O_7 + NH_3 - H_2O$$ [1]

[1] Bulletins de la société chimique de Paris, 2. série, Bd. IV, pag. 15.

Aethylderivat. — Erhitzt man krystallisirtes Natriumpurpurinat mit Jodäthyl und Alkohol auf 150°, so scheiden sich Jodnatrium und rothe krystallinische Körner aus, die in kochendem Alkohol wenig löslich sind.

Die Zusammensetzung dieses Derivates läßt sich nach Schützenberger durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_{20}\,H_{11}\,(C_2\,H_5)\,O_7$$

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	67,34	66,82
Wasserstoff	4,08	4,51

Legt man die Formel $C_{14}\,H_8\,O_5$ zu Grunde, so würde der Ausdruck $C_{14}\,H_7\,(C_2\,H_5)\,O_5$ folgende Zahlen erfordern:

Kohlenstoff	67,70
Wasserstoff	4,23.

Pseudopurpurin. — Es ist fast unlöslich in kochendem Alkohol, löslich jedoch in kochendem Benzol, aus welchem es sich beim Erkalten fast gänzlich in netzförmigen kleinen Nadeln abscheidet, die nach dem Trocknen ziegelroth sind. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Purpurin. Dieselbe Umwandlung erfolgt beim Erhitzen mit Alkohol auf 200°.

In Alkalien löst es sich mit rother Farbe; mit Ammoniak giebt es ebenfalls wie das Purpurin eine Amidoverbindung.

Seine Zusammensetzung wird durch die Formel ausgedrückt

$$C_{20}\,H_{12}\,O_9$$

Dieser Formel entsprechen folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden (Durchschnitt aus sechs übereinstimmenden Analysen)
Kohlenstoff . . .	60,60	61,00
Wasserstoff . . .	3,03	3,00

Orangefarbene Substanz. — Sie ist unlöslich in kochendem Benzol, leicht löslich in warmem Alkohol. Aus konzentrirten alkoholischen Lösungen scheidet sie sich bald als dicke, käseartige, aus krystallinischen Klumpen bestehende Masse, bald in kleinen orangefarbenen Blättchen aus. — In kochendem Wasser löst sie sich in ziemlich beträchtlicher Menge auf.

Durch trockne Destillation wird sie zersetzt, indem sie sich theilweise in Purpurin verwandelt. Die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht der Formel

$$C_{20}\,H_{16}\,O_9 = C_{20}\,H_{12}\,O_7 + H_4\,O_2$$

Sie ist also ein Hydrat des Purpurins, da diese beiden Moleküle Wasser selbst bei 150° nicht ausgetrieben werden können.

Aus den Analysen ergab sich:

	Berechnet	Gefunden (Durchschnitt aus sechs übereinstimmenden Analysen)
Kohlenstoff . . .	60,00	60,02
Wasserstoff . . .	4,00	4,01

Das Purpurin, das Pseudopurpurin und die orangefarbene Substanz oder das Hydrat des Purpurins färben die Mordants mit denselben Farben wie das Alizarin. Die Farbe des Thonerdemordants ist röthlicher ohne blauen Reflex. Die mit dem Purpurin und der orangefarbenen Substanz erhaltenen Farben widerstehen einer kochenden Seifenlösung ziemlich gut, während die des Pseudopurpurins rasch verschwinden.

Die Widerstandsfähigkeit beim Aviviren steht also im umgekehrten Verhältniß zu der in diesen Verbindungen enthaltenen Menge Sauerstoff.

Gelbe Substanz oder Xanthopurpurin. — Diese Verbindung ist in Alkohol und Benzin löslich, wenig löslich in Wasser und sublimirt fast ohne Zersetzung. Mit Thonerdemordants giebt sie eine gelbe, wenig glänzende Farbe, die aber beim Aviviren und beim Durchnehmen durch Zinnkomposition zerstört wird. Man erhält diesen Farbstoff sehr leicht durch Reduktion des Purpurins, Pseudopurpurins und der orangefarbenen Substanz, indem man diese entweder in einem verschlossenen Gefäße mit einer wässrigen Lösung von dreifach Jodphosphor auf 180° erhitzt oder auf bequemere Weise, wenn man ein alkalisches Reduktionsmittel anwendet. So verliert eine kochende Lösung von rohem Purpurin in kaustischer Natronlauge, die mit der entsprechenden Menge Zinnsalz versetzt ist, nach und nach ihre dunkelrothe Farbe und wird orangefarben. Die gelbe Substanz kann alsdann durch einen Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure ausgefällt werden. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20} H_{12} O_6$, nach welcher es ein Isomeres des Alizarins wäre; vielleicht ist sie aber $C_{20} H_{14} O_6$.

Wie sich aus dem bisher Gesagten ergiebt, bilden die aus dem Elsasser Krapp dargestellten Farbstoffe eine natürliche Reihe, deren Formeln (nach Schützenberger) in einem sehr einfachen Verhältniß zu einander stehen:

Alizarin	$C_{20} H_{12} O_6$	
Xanthopurpurin	$C_{20} H_{12} O_6$ oder $C_{20} H_{14} O_6$	
Purpurin	$C_{20} H_{12} O_7$	Oxyalizarin
Orangefarbene Substanz .	$C_{20} H_{16} O_9$	Hydrat des Purpurins
Pseudopurpurin	$C_{20} H_{12} O_9$	Oxypurpurin

Schützenberger hat mit einer großen Anzahl von Reduktionsmitteln versucht, Purpurin oder Pseudopurpurin in Alizarin zu verwandeln, erhielt jedoch stets nur die gelbe Substanz.

Nach Martin in Avignon [1]) lassen sich die verschiedenen Farbstoffe des Krapps, wie Purpurin, Pseudopurpurin, Purpuroxanthin u. s. w., nach folgender in Frankreich patentirten Methode in Alizarin überführen: Das die Farbstoffe enthaltende Krappextrakt wird in konzentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Zink oder einem andern gleichwirkenden Metalle versetzt und soweit erhitzt, daß die Entwicklung von schwefliger Säure, welche schließlich stattfindet, einige Zeit andauert. Nachdem das Gemisch wieder erkaltet ist, verdünnt man es mit Wasser und wäscht die dadurch gefällten Farbstoffe noch wiederholt aus, bis der Rückstand säurefrei ist und möglichst neutral reagirt. Hat man gut gearbeitet, so besteht das Produkt nur aus Alizarin, ist frei von Purpurin und kann überall da angewendet werden, wo das erstere erforderlich ist.

Wenngleich die angeführten Formeln Schützenberger's von den Liebermann und Gräbe'schen Angaben abweichen, so müssen wir doch die Arbeit der Letzteren zu den vorzüglichsten über die Farbstoffe des Krapps rechnen. Bedenkt man ferner, daß die Zahlenwerthe der von Liebermann und Gräbe für das Alizarin aufgestellten Formel von der von Schützenberger angenommenen nur um wenige Zehntel Prozent differiren, so daß die Abweichungen, welche sich bei der Analyse herausstellen, noch innerhalb der erlaubten Fehlergrenze liegen, so sieht man wol ein, wie ungemein schwierig es ist, eine unbedingt richtige Formel für derartige Verbindungen aufzustellen.

Jedenfalls sind die erzielten Resultate von hoher Wichtigkeit für die Wissenschaft. Die dargestellten Körper sind zweifellos feststehende und bestimmte Verbindungen, da die beiden Chemiker solche nur dann als vollkommen rein ansahen, wenn sie sich beim wiederholten Umkrystallisiren nicht mehr veränderten und stets dieselben genau charakterisirten Eigenschaften zeigten. Schützenberger und Schiffert verdankten ihre Erfolge nur der großen Menge von Rohmaterial (1 Kilogramm käufliches Purpurin), über das sie zu verfügen hatten.

Wahrscheinlich sind von den zahlreichen von Schunck durch Spaltung aus dem Rubian dargestellten Verbindungen nicht alle

[1]) Dingler's polyt. Journal, Bd. CLXXXVIII, pag. 341. — Deutsche Industriezeitung, 1868, Nr. 12.

reine Körper und bedürfen jedenfalls noch einer genaueren Untersuchung.

Das Ergebniß seiner Arbeit [1]) ist in Kurzem folgendes:

A. Durch Spaltung des Rubians unter Einfluß von verdünnter kochender Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure erhielt er: 1) Alizarin, 2) Rubianin, citronengelbe, in Nadeln krystallisirende Substanz, die in Wasser löslicher, in Alkohol aber weniger löslich als Alizarin ist und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

Kohlenstoff	57,42
Wasserstoff	5,39

Hieraus lassen sich die Formeln berechnen:

$$C_{20} H_{20} O_{10} = C_{20} H_{12} O_6 + 4 H_2O$$

oder

$$C_{20} H_{20} O_{10} = C_{20} H_{12} O_6 + H_2 + 4 H_2O$$

Die Existenz des Rubianins als ein Farbstoff der Krappwurzel scheint nicht recht wahrscheinlich zu sein.

3) Rubiretin oder α Harz, ein braunes schmelzbares Harz von der Formel

$$C_{20} H_{16} O_6 = C_{20} H_{12} O_6 + H_4 (?)$$

4) Verantin oder β Harz, pulverförmig. Formel:

$$C_{20} H_{14} O_7 = C_{20} H_{12} O_6 + H_2 O$$

Ohne Zweifel enthält der Krapp harzartige Stoffe, die aber noch einer gründlichen chemischen Untersuchung bedürfen. Diese Harze besitzen kein Färbevermögen, wenn sie völlig von den rothen Farbstoffen getrennt sind.

B. Durch Einwirkung von kochenden kaustischen Alkalilaugen iefert das Rubian: 1) Alizarin; 2) α und β Harze; 3) eine gelbe, aus Alkohol krystallisirende und sublimirbare Substanz, welche Schunck Rubiadin nennt. Sie gab bei der Analyse:

Kohlenstoff	70,22
Wasserstoff	4,83

C. Durch Spaltung mittelst eines im Krapp enthaltenen Ferments (Erythrozym) erhält er: 1) Alizarin, 2) α und β Harze, 3) Rubiafin, das in gelben sublimirbaren Blättchen krystallisirt und

[1]) Journal für praktische Chemie, Bd. XLII, pag. 13; Bd. XLV, pag. 286; Bd. XLVIII, pag. 299. — Philosophical Magazine, Bd. XXXIII, pag. 133; Bd. XXXV, pag. 209.

in seinen Eigenschaften sich nicht vom Rubiacin unterscheidet. Bei der Analyse gab es folgende Zahlen:

Kohlenstoff 69,30
Wasserstoff 4,56

4) **Rubiagin**, das in gelben mikroskopischen Nadeln krystallisirt; es enthält:

Kohlenstoff 68,10
Wasserstoff 5,14

Das Rubiadin und das Rubiafin scheinen ein und derselbe Körper zu sein.

Das **Rubiacin** oder das von **Runge** in dem Krapp angenommene **Krapporange** bildet sehr schöne Täfelchen oder sehr glänzende gelbe Nadeln mit grünlichem Schein, welche dem Jodblei ähnlich sind. Beim Erhitzen in einer Röhre liefert es ein Oel, das beim Erstarren sich zu einer krystallinischen Masse zusammenzieht, indem eine geringe Menge von Kohle zurückbleibt. Es läßt sich ohne Zersetzung sublimiren. In kochendem Wasser löst es sich wenig auf, in heißem Alkohol ist es löslich. Es enthält:

Kohlenstoff 67,01
Wasserstoff 3,28

Das Rubiacin löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe, man kann die Lösung erhitzen, ohne daß Zersetzung eintritt. — Konzentrirte Salpetersäure greift es beim Kochen an. — Löst man es in Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisen(oxyd), so erhält man eine dunkel rothbraune Flüssigkeit, die beim Zusatz von Säuren gelb wird und Flocken von **Rubiacinsäure** abscheidet. — In Alkalien ist es mit Purpurfarbe löslich; Säuren fällen daraus gelbe Flocken. — Die ammoniakalische Lösung fällt Chlorbarium und Chlorcalcium mit schmutzigrother Farbe.

Fügt man Aluminiumhydroxyd zu einer alkoholischen Lösung von Rubiacin, so färbt sich die Thonerde orangeroth, und die Flüssigkeit wird farblos. Der Thonerdeniederschlag löst sich leicht in kaustischer Kalilauge mit Purpurfarbe und unterscheidet sich hierdurch von der entsprechenden Alizarinverbindung; ein mordancirtes Stück Zeug nimmt in einem kochendem Bade von Rubiacin äußerst schwach Farbe an.

Die Rubiacinsäure, welche durch Oxydation des Rubiacins mit Eisensalzen entsteht, krystallisirt nicht. Von Schwefelwasserstoff wird sie in Rubiacin verwandelt.

Das Rubiacin scheint sich hinsichtlich seiner Zusammensetzung

und seiner Eigenschaften sehr dem durch Reduktion des Purpurins erhaltenen Purpuroxanthin zu nähern; es entsteht nach Schunck durch Einwirkung der Eisen(oxyd)salze auf Rubiasin.

Nimmt man für letzteres nach Schützenberger die Formel $C_{20} H_{16} O_6$ an, so verliert es durch Oxydation 4 Atome Wasserstoff und wird zu $C_{20} H_{12} O_6$.

Die nachfolgende Tabelle giebt einen kurzen Ueberblick über die wesentlichsten Farbstoffe des Krapps.

Ursprüngliche, in Wasser lösliche Farbstoffe.

Glukoside, welche durch Säuren, Alkalien und gewisse Fermente in unlösliche Farbstoffe und in Zucker zerlegt werden können.

Rubian, von Schunck. Amorph, bitter, in Wasser sehr löslich, durch poröse Körper fällbar; es ist eine Mischung von mehreren Glukosiden.

Ruberythrinsäure, von Rochleder. Krystallisirbar, Alizaringlukosid, giebt nur Alizarin und Zucker.

Mit Sicherheit anzunehmende Farbstoffe.

Unlösliche Farbstoffe, welche durch Spaltung der Glukoside entstehen und im käuflichen Krapp enthalten sind.

1) Alizarin. $C_{14} H_8 O_4$ ($C_{20} H_{12} O_6$)	Sublimirt leicht ohne Zersetzung, orangerothe Farbe, krystallisirt in schönen Nadeln und liefert Farben, welche die Operationen des Avivirens aushalten.
2) Purpurin. $C_{14} H_8 O_5$ ($C_{20} H_{12} O_7$)	Sublimirt mit theilweiser Zersetzung, roth, krystallisirt in schönen Nadeln und giebt einigermaßen ächte Farben, die das Aviviren ziemlich gut aushalten.
3) Gelbe Substanz. ($C_{20} H_{16} O_9$)	Orangefarben, krystallisirt in Körnern oder in Blättchen, sehr leicht löslich in Alkohol, liefert bei der Sublimation Purpurin unter Zurücklassung eines starken Rückstandes von Kohle, verhält sich beim Färben genau wie Purpurin.

4) Pseudopurpurin. ($C_{20}H_{12}O_9$)	Ziegelroth, unlöslich in Alkohol, krystallisirt aus kochendem Benzin in Nadeln, zersetzt sich beim Erhitzen, liefert ein schwaches Sublimat von Purpurin und giebt beim Färben dieselben Nüancen wie Purpurin, die aber beim Aviviren gänzlich verschießen.
5) Purpuroxanthin. ($C_{20}H_{12}O_6$)	Gelb, krystallisirt und sublimirt, entsteht durch Reduktion des Purpurins.

Farbstoffe, deren Existenz zweifelhaft ist oder noch der Bestätigung bedarf.

Gelbe Substanzen.	Rubiacin, Rubiadin, Rubiafin, Rubiagin, Rubianin, Rubiacinsäure.
Harze.	Ruberitin, Verantin.

Handelsprodukte des Krapps.

Der käufliche Krapp liefert mit den Thonerde- und Eisenbeizen sehr schöne und sehr ächte Farben, wenn man die durch lange Praxis festgestellten Bedingungen, passende Konzentration, geeignete Temperatur der Farbbäder und Anwesenheit einer bestimmten Menge von kohlensaurem Calcium, das in dem Produkt entweder schon ursprünglich enthalten war oder erst dem Bade zugesetzt wird, genau erfüllt und nach dem Ausfärben die Waare einer Reihe von Operationen unterwirft, die unter dem Namen Aviviren oder Schönen (avivage, clearing, brightening) bekannt sind. Andrerseits aber hat der Krapp auch seine großen Uebelstände, die zum Theil von den fremden Substanzen herrühren, welche den Farbstoff begleiten. So sind beispielsweise beim Verlassen der Farbflotte die rothen, rosa und violetten Farben nie vollkommen klar, weil das Metalloxyd nicht allein das Alizarin und das Purpurin, sondern auch die gelben und fahlen Substanzen fixirt hat. Außerdem erscheinen die Stellen, welche nach der Beendigung des Färbens weiß bleiben sollen, nicht rein weiß, weil sich jene Stoffe auch auf der nicht mordancirten Faser niedergeschlagen haben; schließlich muß man, um sämmtlichen freien und disponiblen Farbstoff zu benutzen, allmälig die Temperatur des Bades regelmäßig steigern, widrigenfalls man sehr empfindliche Verluste erleiden würde.

Ein anderer Uebelstand, welcher bei der Anwendung des Krapps eintritt, ist der, daß nur ein Theil des in der Wurzel enthaltenen Farbstoffs beim Färben zur Wirkung kommt; nahezu die Hälfte des Farbstoffs ist mit den (kohlensauren und pektinsauren) Calciumsalzen und dem holzigen Theil verbunden und dadurch verhindert, sich in der Flotte aufzulösen und sich mit den auf den Zeugen befindlichen Mordants zu vereinigen. Hieraus ergiebt sich, daß der in den erschöpften Küpen zurückgebliebene Rückstand noch Alizarin enthält, welches man durch zweckmäßige Behandlung wiedergewinnen kann, wie wir dies später sehen werden.

Die Idee, den Krapp von allen fremden schädlichen oder bei den Operationen des Färbens nicht brauchbaren Stoffen zu befreien, also den Farbstoff in konzentrirterer Form darzustellen, hat selbstverständlich die Fabrikanten, welche Krapp gebrauchen, im hohen Grade beschäftigt, und seit dem Anfang dieses Jahrhunderts waren viele Chemiker eifrig bemüht, den Krapp zu reinigen und seine wesentlichsten Bestandtheile in möglichster Reinheit zu isoliren; auch haben mehrere industrielle Gesellschaften durch ausgesetzte Preise die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand zu lenken gesucht.

Die Aufgabe würde vollständig gelöst sein, wenn es gelänge, das Alizarin und das Purpurin krystallisirt, also vollkommen rein, möglichst schnell und billig darzustellen; alsdann könnte der Fabrikant, je nach der beabsichtigten Farbe, den einen oder den andern Farbstoff oder eine Mischung von beiden anwenden. Die durch die größere Konzentration des Farbstoffes entstehende Schwierigkeit, das Mengenverhältniß richtig anzugeben, würde von der Industrie schnell überwunden werden.

Bis zum Jahre 1866 hatte man noch kein Präparat gefunden, das den Anforderungen einigermaßen genügte. Erst um diese Zeit gelang es einem Deutschen, ein den obigen Bedingungen völlig entsprechendes Produkt in fester Form, wir meinen das Rochlederin, darzustellen, welches fast reines Alizarin ist. Kurze Zeit darauf stellte Pernod in Avignon ein Extrakt in flüssiger Form dar, welches ebenfalls fast reines Alizarin ist. Wir werden dasselbe späterhin ausführlicher besprechen.

Damit ein derartiges Präparat an Stelle des Krapps in der Technik Eingang finde, darf erstlich seine Verarbeitung keine Schwierigkeiten machen, und zweitens dürfen die damit erzielten Nüancen an Schönheit und Reinheit den mit gewöhnlichem Material hergestellten zum mindesten nicht nachstehen; ferner muß der Preis niedriger sein oder darf wenigstens die früheren Kosten nicht übersteigen.

Die zur Darstellung derartiger Präparate angewendeten Methoden müssen deshalb möglichst einfach und so eingerichtet sein, daß sie die Kosten vollkommen decken; ferner muß man die dabei entstehenden Nebenprodukte noch mit Vortheil verwerthen können, wie dies z. B. bei den Krappblumen der Fall ist. An dieser Schwierigkeit sind viele derartige Versuche gescheitert. Gleichzeitig müssen wir noch hinzufügen, daß Neuerungen überhaupt von den Fabrikanten nur schwierig und mit großer Vorsicht aufgenommen werden. Auch das Garancin hat viele Jahre gebraucht, um sich in der Praxis Eingang zu verschaffen.

Wir wollen im Folgenden alle Prozesse angeben, welche bis zum heutigen Tage vorgeschlagen wurden, um den Krapp zu reinigen und seinen Gehalt an Farbstoff auf ein geringeres Volumen zu konzentriren; doch werden wir uns nur mit denjenigen genauer beschäftigen, welche das Glück hatten, in der Technik angewendet zu werden.

Der größeren Uebersicht wegen wird es hierbei wol vortheilhaft sein, die Entdeckungen nicht in chronologischer Reihenfolge anzuführen, sondern sie nach ihrer Aehnlichkeit im Verfahren anzuordnen. Wir theilen sie in:

1) Methoden, bei denen man das Färbevermögen des Krapps dadurch konzentrirt, daß man die fremden, in Wasser löslichen Substanzen, so wie diejenigen Verbindungen entfernt, welche durch geeignete, den Farbstoff nicht modifizirende Mittel löslich gemacht werden können (mit Einschluß des Paraf'schen Verfahrens).

2) Methoden, die auf der Löslichkeit der Farbstoffe in gewissen Reagentien beruhen; hierbei werden die in diesen Lösungsmitteln unlöslichen fremden Substanzen entfernt.

3) Methoden, die auf der Flüchtigkeit der Farbstoffe beruhen.

4) Rein mechanische Methoden.

Hierbei ist jedoch zu erwähnen, daß die Farbstoffe sich in drei Gruppen theilen: Die erste umfaßt die in Wasser löslichen Glukoside, die zweite die freien und einfach mit den andern unmittelbaren Bestandtheilen gemischten Farbstoffe, die dritte endlich die mit den verschiedenen holzigen Theilen verbundenen Farbstoffe.

Erste Gruppe.

Krappblumen von Julian und Roquer in Avignon. — (Nicht zu verwechseln mit den alten Krappblumen von Robiquet, Colin und Lagier, jetzt unter dem Namen Garancin bekannt.) —

Bei unserer jetzigen genauen Kenntniß von der Zusammensetzung des Krapps und seiner Verbindungen bietet sich uns das einfachste

Mittel zur Darstellung eines farbreicheren und reineren Materials: die löslichen Bestandtheile, also Gummi, Zucker, Extraktivstoffe und die gelben Substanzen mit Wasser auszuwaschen. Schon Kuhlmann hatte im Jahre 1823 vorgeschlagen, den Krapp mit kaltem Wasser zu behandeln, um den größeren Theil der von ihm Xanthin genannten Substanz abzuscheiden. Läßt man außerdem vor dem Auswaschen den Krapp angefeuchtet längere Zeit liegen, so tritt eine eigenthümliche Gährung ein, welche im Stande ist, die Glukoside zu spalten und in gewissem Maße die Farbkraft zu vermehren. Auf den günstigen Einfluß einer vorhergehenden alkoholischen Gährung des Krapps bei Gegenwart von Wasser auf den Ertrag an Farbstoffen ist zu wiederholten Malen in verschiedenen Arbeiten hingewiesen worden.[1])

Der Grund dieser Verbesserung liegt darin, daß die farbegebenden Glukoside sich zerlegen, und daß durch das Auswaschen des gegohrenen Krapps die löslichen Stoffe entfernt werden; auch wird durch die bei der Gährung sich bildenden starken Säuren ein Theil des gebundenen Farbstoffes in Freiheit gesetzt.

Roux hat ebenfalls die alkoholische Gährung des Krapps zur Darstellung eines Handelsproduktes zu benutzen gesucht und auch im Jahre 1846 und 1847 ein Patent auf sein Verfahren erhalten; doch hat das von ihm dargestellte Präparat keinen großen Erfolg gehabt, da sich herausstellte, daß die Temperatur, die Dauer der Einwirkung und namentlich die Menge des angewendeten Wassers einen so wesentlichen Einfluß auf das Gelingen der Arbeit haben, daß bei nur geringer Abweichung ein zur Färberei völlig unbrauchbarer Krapp erhalten wird.

Julian und Roquer in Avignon haben die ersten Versuche zur fabrikmäßigen Darstellung von gewaschenem Krapp oder Krappblumen angestellt; ihr Produkt kann den Krapp fast überall ersetzen und hat namentlich der Kattundruckerei große Dienste erwiesen.

Die Patentspezifikation lautet wörtlich:

„Wir behandeln die französischen oder ausländischen Alizari, nachdem sie in ein feines Pulver vermahlen sind. Dieses Krapppulver wird in großen Kufen mit kaltem oder warmem Wasser gehörig angerührt; das Wasser muß je nach dem Grade seiner Reinheit vorher mit irgend einer Säure behandelt werden, um den Kalk zu entfernen. Alsdann lassen wir das Ganze in die Filtrirkufen laufen.

[1]) Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd VIII, pag. 310 u. 347; Bd. XI, pag. 33. — von Kurrer, Dingler's polyt. Journ., Bd. XXIII, pag. 73.

Mit Rücksicht auf die Farben, welche man beim Färben mit dem Produkt zu erzielen beabsichtigt, lassen wir das so eingeweichte Krapppulver einen oder fünf bis sechs Tage lang in den Filtrirkufen verweilen, je nachdem wir wollen, daß eine alkoholische Gährung eintritt oder nicht. Nachdem die Filtrirkufe vollkommen abgetropft ist, bringen wir den homogenen Teig, in Säcke eingeschlossen, in die hydraulische Presse.

Der ausgepreßte Krapp wird in Trockenstuben getrocknet, dann zerrieben und in Fässer verpackt. Durch diese Behandlung verliert der gewöhnliche Krapp 50 bis 60 Prozent an Gewicht.

Falls man den Krapp in den Filtrirkufen mit oder ohne Zusatz von Bierhefe gähren läßt, sammelt man das in Berührung mit dem Krapp gegohrene Wasser, das von den Filtrirkufen und den hydraulischen Pressen abläuft, in hölzernen Kufen, um dann den Weingeist daraus abzudestilliren."

Im Januar 1851 legte Julian die ersten Proben seiner Krappblumen der Mühlhauser Gesellschaft vor, und schon im Februar 1852 waren 300,000 Kilogramm abgesetzt. Aus diesem ungemein raschen Erfolge ist die große Wichtigkeit dieser Entdeckung ersichtlich.

Gegenwärtig werden die Krappblumen nach einem Verfahren dargestellt, das von dem ursprünglichen nur wenig abweicht. Die nachstehenden Details darüber hat uns Pernod in Avignon mitgetheilt.

Um Krappblumen darzustellen, pulverisirt man die Krappwurzeln und rührt sie mit ihrem 8- bis 10fachen Gewicht Flußwasser an, dem man eine hinreichende Quantität Salzsäure oder Schwefelsäure zusetzt, um das kohlensaure Calcium, welches sich stets im Krapppulver findet, zu sättigen. Bei Anwendung von Schwefelsäure gebraucht man 1 bis 2 Kilogramm Säure auf 100 Kilogramm Krapp. Hierdurch erhält man ein Produkt, das sich mehr zu rothen und braunen Farben eignet. Will man hingegen ein zum Violetfärben geeignetes Produkt darstellen, so nimmt man reines Flußwasser ohne Zusatz von Säure. In allen Fällen muß aber die Mischung des Krapps mit Wasser in einem Holzbottich ausgeführt werden, welcher mit einem falschen, mit Wollenzeug bespannten Boden versehen ist, der als Filtrum dient; dieses Filtrum ruht auf einem hölzernen Roste. Am Boden des Bottichs befindet sich ein Hahn zum Ablassen der Flüssigkeit. Nach zwölf- bis fünfzehnstündigem Mazeriren öffnet man den Hahn, um die eingetragene Masse abtropfen zu lassen. Das von diesem Auswaschen herrührende Wasser enthält den größten Theil

der zuckerartigen Substanzen; man läßt es in große Gährbottiche oder Bassins fließen, in denen die Umwandlung des Zuckers in Alkohol vor sich geht.

Die auf dem Filtrum gebliebene breiartige Masse kommt in kleinen Säcken unmittelbar unter die Presse, welche ungefähr 3 bis 4 Kilogramm fassen, ähnlich den beim Auspressen des Oels aus den Oelfrüchten verwendeten. Die Säcke werden einer auf den andern auf die Platte einer hydraulischen Presse aufgesetzt und einem sehr starken Druck unterworfen, um die Krappblumen so viel als möglich von dem noch darin enthaltenen Wasser zu befreien. Hierauf werden die Säcke ihres Inhalts entleert, die scheibenförmigen Massen in die Trockenstuben gebracht und hier möglichst schnell getrocknet.

Die zu diesem Zweck üblichen Trockenstuben weichen in ihrer Konstruktion etwas von den zum Trocknen der Wurzel gebräuchlichen ab. Wie jene sind sie aus Steinen erbaut und gewölbt. Die eisernen Röhren des mit Steinkohlen geheizten Ofens zirkuliren unterhalb im untern Stockwerk in einer Höhe von 60 Centimeter rings um den Trockenraum herum. Die Trockenböden bestehen aus Metallgaze und ruhen auf eisernen Schienen, die 50 bis 60 Centimeter von einander abstehen.

Nach dem Trocknen pulverisirt man die Krappblumen auf Mühlen, ähnlich denen zum Zerkleinern der Wurzeln, und bringt das fertige Präparat in Tonnen von ungefähr 700 bis 800 Kilogramm Inhalt.

Man kann die Krappblumen auch darstellen, indem man das Krapppulver in dem 8- bis 10fachen Gewicht Flußwasser anrührt und darauf die Mischung zwei bis drei Tage lang bei einer Temperatur von 18° bis 25° ruhig stehen läßt. Ist die bald eintretende alkoholische Gährung beendet, so braucht man die Masse nur noch auszupressen und zu trocknen und hierauf in ein feines Pulver zu verwandeln.

Erfolgt die Gährung in Gegenwart einer größeren Menge Wasser, so erleidet der Farbstoff nicht die Veränderung, als wenn die Masse teigförmig ist oder nach dem Auspressen vor dem Trocknen einige Zeit sich selbst überlassen blieb. Die letztere Darstellungsweise ist in Avignon wegen der Schwierigkeiten bei der Fabrikation im Großen und der großen Schwankungen in der Ausbeute nicht mehr gebräuchlich.

100 Kilogramm Krapppulver liefern 55 bis 60 Kilogramm Krappblumen, je nach der Beschaffenheit des angewendeten Rohmaterials. Im Allgemeinen liefert der Paludkrapp und die übrigen bessern Sorten dem Gewichte nach einen geringeren Ertrag als ein Krapp von

geringerer Güte. In Avignon werden jährlich vier Millionen Kilogramm Krapppulver in dieser Weise verarbeitet.

Die Fabrikation von Krappalkohol bildet einen beträchtlichen Nebengewinn, der die Arbeitskosten reichlich deckt.

Hierzu werden, wie bereits erwähnt, die vom Auswaschen des Krapps herrührenden Wasser in Bassins oder Kufen gesammelt und bei einer Temperatur von 20° bis 25° sich selbst überlassen. Die Gährung tritt hierbei sehr schnell ein. Nach Verlauf von vier bis fünf Tagen ist die Zersetzung des Zuckers beendet. Man schreitet alsdann zur Destillation in einem Apparat, ähnlich dem zur Destillation der Weine. 100 Kilogramm Krapppulver liefern 7 bis 10 Liter Alkohol von 87 Grad, je nach der Natur des angewendeten Krapps. Der Paludkrapp und die bessern Sorten Krapp geben eine größere Menge Alkohol als die gewöhnlichen Krappsorten.

Der Krappalkohol, wie er gewöhnlich in den Krappblumenfabriken dargestellt wird, besitzt einen unangenehmen Geschmack, welcher es schlechterdings unmöglich macht, ihn als Getränk zu benutzen, und seine Anwendung sehr beschränkt. Er wird gewöhnlich zur Fabrikation von Firniß und Aether gebraucht.

Führt man die Destillation mit gehöriger Vorsicht aus und läßt man die Dämpfe des Alkohols über poröse Körper, wie Bimstein und namentlich Holzkohle gehen, so verliert der Krappalkohol seinen unangenehmen Geruch und Geschmack. Er ist alsdann vollständig dem rektifizirten Rübenspiritus gleich. In Sorgues bei Avignon existirt eine große Fabrik, wo der größte Theil des in den Krappblumen- und Garancinfabriken erhaltenen Alkohols rektifizirt wird. — Der unangenehme Geruch des Krappalkohols rührt zum größeren Theile von der Anwesenheit homologer Alkohole her, wie Amylalkohol u. s. w., theilweise auch von einem eigenthümlichen Kampher, der schon vorher im Krapp vorhanden und unter dem Namen Krappkampher bekannt ist.

Nach den Untersuchungen von Jeanjean ist der Krappkampher isomer mit dem Borneokampher ($C_{10} H_{18} O$). Sein Geschmack ist heiß und brennend; bei der Sublimation liefert er Krystalle, welche unter dem Mikroskop als hexagonale Prismen erkannt werden können. Wirft man eine kleine Menge desselben auf Wasser, so geräth er in rotirende Bewegung, wie der gewöhnliche Kampher. In Wasser ist er wenig löslich, sehr leicht löslich in Essigsäure, Alkohol und Aether und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

Um den Krappkampher zu gewinnen, sammelt man bei der

Destillation alles bei 230° Uebergehende. Nach dem Krystallisiren drückt man ihn zwischen zwei Lagen Filtrirpapier aus, wäscht mit Wasser ab und reinigt ihn durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether.

Vortheile der Krappblumen. — Nach H. Schlumberger ist die wesentlichste Eigenschaft der Krappblumen, die zu ihrer allgemeinen Verwendung besonders beigetragen hat, ihre Fähigkeit, schönere und reinere violette Farben zu geben als Krapp, die durchaus ebenso ächt sind als die mit jenem Färbemittel erzeugten Farben. Dieser Vortheil hat darin seinen Grund, daß die Krappblumen von allen im rohen Krapp vorhandenen schleimigen, zuckerartigen, sauren, gelben und den übrigen löslichen Bestandtheilen befreit sind; beim Färben mit gewöhnlichem Krapp verbinden sich diese Substanzen mit den Eisenmordants und üben einen schädlichen Einfluß auf die violetten Farben aus. Die Blumen liefern mit Thonerde und Eisenmordants dunklere Farben als roher Krapp unter denselben Umständen. Diese Thatsache erklärt sich daraus, daß die auflöslichen Bestandtheile des Krapps während des Färbens auf die Mordants auflösend wirken. Diese Schwächung der Mordants bei der Anwendung von unpräparirtem Krapp ist so bedeutend, daß man bei den Krappblumen fünfzehn bis zwanzig Prozent schwächere Mordants gebrauchen kann, um dieselbe Intensität der Farbe zu erlangen. Roth und Rosenroth sind ebenso glänzend wie die mit Krapp dargestellten und scheinen sogar noch ächter zu sein.

Beim Färben mit Krappblumen bleibt der weiße Grund reiner, daher man die Seifenpassagen und Avivagen vermindern kann. Außerdem kann man eine größere Anzahl von Stücken in demselben Bade färben, wodurch eine Ersparniß an Zeit und Brennmaterial erzielt wird.

Auch ist zu bemerken, daß das Färben regelmäßiger von statten geht, und daß man keinen Verlust an Farbstoff erleidet, wie es bisweilen bei gewöhnlichem Krapp der Fall ist, wenn die Temperatur des Bades sinkt. Wegen der Abwesenheit der löslichen Bestandtheile kann man der Farbflotte selbst während des Färbens eine neue Menge von Krappblumen zusetzen, wenn man bemerkt, daß das Bad nicht mehr stark genug ist, was beim Krapp nicht geschehen kann. Hierdurch umgeht man das nochmalige Färben derselben Stücke, welches stets einen Verlust an Zeit, Brennmaterial und an Farbstoff mit sich führt.

Auch hinsichtlich des Transportes und des Aufbewahrens in den

Magazinen gewähren die Krappblumen Vorzüge, weil sie in demselben Gewicht zweimal so viel Farbstoff enthalten als roher Krapp, und eine Veränderung in Folge der Einwirkung der Feuchtigkeit auf die löslichen Stoffe des Krapps bei ihnen nicht zu befürchten ist.

Schon aus der Darstellungsweise der Krappblumen ergiebt sich, daß es bei ihrer Anwendung nicht gelingt wie beim Krapp, die ziemlich beträchtliche Menge Farbstoff zu benutzen, die sich in inniger Verbindung mit den verschiedenen holzigen Theilen der Wurzel befindet; dieses Faktum ist auch durch die Erfahrung vollkommen bestätigt.

Nach den Erfahrungen von H. Schlumberger geben 100 Theile Krappblumen, die 200 Theilen Krapp entsprechen, durch die Rückstände nach dem Färben einen Nettoverlust an Farbstoff, welchen man auf 90 Theile Krapp abschätzen muß; der Verlust beträgt also 45 Prozent Farbstoff ohne den Theil, welcher durch die Waschwasser fortgeführt wird. Der Verlust bei gutem Krapp (garance rosée) beträgt 46,4 Prozent. In dieser Hinsicht besteht also völliges Gleichgewicht, und die Krappblumen haben trotz der angegebenen Vorzüge doch nicht den Vortheil, daß sie den Farbstoff besser ausnutzen. Die Rückstände müssen also noch einmal ausgelaugt und auf Garanceux verarbeitet werden.

Julian und Roquer haben für ihre Entdeckung von der Société industrielle de Mulhouse eine goldene Medaille erhalten.

Garancin (Krappblumen von Lagier).

Das Prinzip der Garancinfabrikation beruht auf der Einwirkung, welche mehr oder weniger konzentrirte Schwefelsäure auf gewaschenen oder nicht gewaschenen Krapp ausübt. Durch dieses energisch wirkende Mittel, das keinen Einfluß auf die Farbstoffe des Krapps hat, wird nicht nur ein Theil der holzigen Stoffe löslich gemacht und zerstört, wodurch das neue Produkt durch Konzentration des Farbstoffes reicher wird, sondern die Säure hat auch den Vortheil, den im gewöhnlichen Zustande unwirksamen Theil des Pigments in Freiheit zu setzen, wodurch ein so beträchtlicher Gewinn erzielt wird, daß die Kosten für die Säure, so wie die Arbeitsunkosten mehr als gedeckt werden.

Die Idee, den Krapp durch eine Behandlung mit Schwefelsäure zu reinigen und zu konzentriren, wurde in mehreren Abhandlungen (Robiquet und Colin, Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, 1828; Gaultier de Claubry und Persoz) dargelegt.

Robiquet und Colin schlugen vor, Avignoner Krapp mit dem gleichen oder noch größeren Gewicht konzentrirter Schwefelsäure zu behandeln, wobei jedoch die Temperatur 70° nicht überschreiten darf.

Sie erhielten hierdurch Krappkohle (Charbon sulfurique de garance), die sehr reich an Farbstoff und nach dem Auswaschen und völligen Entfernen der Schwefelsäure zum Färben verwendbar ist.

Das Produkt wurde niemals in der Technik in größerer Menge verwendet; es diente höchstens zur Darstellung von konzentrirten Extrakten, theils durch Behandlung mit kochendem Alaun, theils mit Alkohol. Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung stellten Lagier und Thomas ein pulverförmiges ockerfarbenes Extrakt dar, das sie unter dem Namen Colorin in den Handel brachten.

Heinrich Schlumberger hat bei Färbeversuchen mit Krappkohle gefunden, daß die rothen, violetten und schwarzen Farben sich sehr gut entwickeln, und daß der weiße Grund des Gewebes ziemlich rein bleibt. Das Färben erfolgt erst bei einer dem Siedepunkt nahe liegenden Temperatur.

Am 26. Mai 1828 nahmen Lagier, Robiquet und Colin ein Patent auf ein Verfahren, aus Krapp Garancin darzustellen. Die Beschreibung beweist, daß sie versucht haben, die Einwirkung der Schwefelsäure zu regeln, um ein den Anforderungen der Praxis mehr entsprechendes und leichter darzustellendes Präparat zu erhalten.

Zu diesem Zweck entfernt man durch dreimaliges Mazeriren mit der 5- bis 6fachen Menge kaltem Wasser die löslichen Bestandtheile des Krapps — (die Krappblumen wurden also schon lange Zeit zur Fabrikation von Garancin dargestellt, bevor man sie direkt in der Färberei benutzte) — und behandelt den Rückstand mit Schwefelsäure. Die Menge der Säure braucht hierbei nicht so groß zu sein, wie bei dem älteren Verfahren, da ihre Wirkung nicht mehr durch die zuckerartigen Stoffe wenigstens theilweise neutralisirt wird. Man vermischt die schon im Voraus mit einer bestimmten Menge Wasser verdünnte Schwefelsäure mit der noch feuchten Masse, wodurch sie noch mehr verdünnt wird, rührt Alles gut durch einander und erhitzt durch einen Dampfstrom auf 100°.

Hierin bestand im Ganzen die ursprüngliche Darstellungs-Methode des Garancins. Dieses Produkt hat übrigens viel Schwierigkeiten gefunden und längere Zeit gebraucht, um in der Praxis wie die Krappblumen Verwendung zu finden.

Nach der gegenwärtig gebräuchlichen Methode, Garancin darzustellen, rührt man pulverisirten Krapp in der 8- bis 10fachen Menge Wasser an, das mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert ist (1 oder 2 Kilogramm Säure genügen auf 100 Kilogramm Krapppulver). Dieses Auswaschen, welches den Zweck hat, die löslichen

Bestandtheile aufzulösen und zu entfernen, geschieht wie bei den Krappblumen in großen Bottichen von Holz, welche im Innern mit einem falschen, als Filtrum dienenden Boden versehen sind, der auf einem hölzernen Gitter ruht. Nach sieben- bis achtstündigem Mazeriren öffnet man den Hahn und läßt die Flüssigkeit abfließen. Die Waschwasser werden wie die der Krappblumen zur Fabrikation von Alkohol benutzt. Die teigartige, auf dem Filtrum zurückgebliebene Masse kommt sofort in eine Holzkufe und wird mit der hinreichenden Menge Wasser versetzt, so daß ein etwas dicker Brei entsteht. Hierzu setzt man auf 100 Kilogramm Krapppulver 30 Kilogramm Schwefelsäure von 66° B. oder 40 Kilogramm Chlorwasserstoffsäure, rührt Alles gut zusammen, bedeckt die Kufe mit einem Deckel und leitet einen Dampfstrom in die Masse, wodurch diese zwei oder drei Stunden lang in der Kochhitze erhalten wird. Ist das Kochen beendet, so wirft man das noch heiße Präparat in ein halb mit kaltem Wasser angefülltes Bassin, das mit einer als Filtrum dienenden Zeuglage bedeckt ist. Unterhalb des Filtrums befindet sich zu dessen Unterstützung ein hölzerner Rost. Zum Ablassen der Flüssigkeit ist unten am Boden des Gefäßes ein Hahn angebracht. Man schüttet alsdann auf das Filtrum eine neue Menge kaltes Wasser, die man gut mit der Masse vermischt, und läßt abermals abtropfen. Auf gleiche Weise verfährt man noch ein drittes und viertes Mal oder setzt das Auswaschen so lange fort, bis das Waschwasser eine lichte weinrothe Farbe angenommen hat. Ist die Masse abgetropft, so preßt man sie möglichst vollständig aus und trocknet und pulverisirt sie auf ähnliche Weise wie die Krappblumen.

100 Kilogramm Krapppulver liefern 34 bis 37 Kilogramm Garancin, je nach der Beschaffenheit des angewendeten Krapps. Die besseren Krappsorten geben eine dem Gewichte nach geringere Ausbeute als die gewöhnlichen. Im Departement Vaucluse werden jährlich neun bis zehn Millionen Kilogramm Krapppulver zur Fabrikation von Garancin verwendet.

Wagner[1]) macht noch darauf aufmerksam, daß bei der Garancinbereitung die Schwefelsäure vortheilhaft durch Chlorzink ersetzt werden kann, indem durch letzteres die Farbstoffe nur bloßgelegt, nicht zerstört werden.

Einige englische Fabrikanten wenden statt der Schwefelsäure auch

---

[1]) Bayersches Kunst- und Gewerbeblatt, 1854, pag. 249. — Polytechnisches Centralblatt, 1854, pag. 445. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXXX, pag. 423. — Polytechnisches Notizblatt, 1854, pag. 94.

Chlorwasserstoffsäure an, und zwar aus keinem andern Grunde als dem der größeren Billigkeit der letzteren. — Läßt man, ohne den Krapp vorher zu waschen, kochende und hinreichend verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf das rohe Pulver einwirken, so zeigt das Garancin eine schwärzliche, weit dunklere Farbe, die man früher einer Verkohlung zuschrieb; sie rührt indessen nur her von der Bildung von Chlorrubin durch Zersetzung des Chlorogenins.

Man hat auch vorgeschlagen, aus gewaschenem Krapp und einer bestimmten Menge Chlorwasserstoffsäure einen Teig zu machen, denselben ohne vorhergehendes Mazeriren auszupressen und die noch sauren Brode vor dem Auswaschen zu trocknen. Higgin empfiehlt, den Krapp längere Zeit, als man es in der Regel zu thun pflegt, bei gewöhnlicher Temperatur mit der Säure in Berührung zu lassen.

Das Avignoner Garancin, das in Mühlhausen allgemein angewendet wird, hat das Ansehen eines feineren Pulvers als die Krappblumen und eine braune, mehr oder weniger dunkle Farbe; die holzigen Theile sind nicht verkohlt, wie man dies allgemein glaubt. Durch abwechselndes Auslaugen von Garancin mit Natronlauge und Säure ist es Schützenberger gelungen, einen vollständig farbstofffreien holzigen Rückstand darzustellen, kaum dunkler als der von Krappblumen. 100 Gramm Garancin gaben 16 bis 17 Gramm Pektinsäure, die größtentheils frei, zum Theil auch mit Calcium verbunden war, und 48 Gramm holzige Theile; da nun 100 Gramm Krapp, welche 20 Gramm holzige Theile enthalten, 40 Theile Garancin liefern, so ergiebt sich hieraus, daß dieser Bestandtheil durch eine Behandlung mit Schwefelsäure wenig angegriffen wird.

Ein gleichmäßiges Garancin darzustellen, ist natürlich sehr schwer; deshalb haben auch die Fabrikate verschiedener Fabriken keine gleiche Beschaffenheit. Man setzt das Färbevermögen bald auf das fünf- bis siebenfache, bald auf das dreifache, bald nur auf das doppelte von dem des Krapps.

Wenn man durch die Verarbeitung des Krapps zu Garancin keinen Gewinn, sondern nur eine Konzentration des Farbstoffes erzielte, so würden durch Abgang der löslichen oder der unter dem Einfluß von Säuren löslich werdenden Bestandtheile 100 Gramm Garancin höchstens so viel Färbekraft besitzen wie 294 Gramm Krapp und wenigstens so viel wie 250 Gramm; man findet aber, daß 100 Gramm Garancin mindestens 400 und höchstens 500 Gramm Krapp entsprechen; der Minimalgewinn beträgt also 40, der Maximalgewinn

100 Prozent, im Durchschnitt kann man auf einen Gewinn von 70 bis 80 Prozent rechnen. Dies kommt daher, daß der mit den unlöslichen Bestandtheilen des Krapps verbundene Farbstoff in Freiheit gesetzt wird, und gerade dieser Umstand macht einen der wichtigsten Vortheile bei der Darstellung dieses Präparats aus; außerdem ist der Farbstoff reiner und frei von den falben Farbstoffen. Die weißen Stellen bleiben beim Färben bedeutend reiner, so daß ein leichtes Seifen und Behandeln mit Chlor hinreicht, um ihnen den erforderlichen Grad der Reinheit zu geben.

Obwol die Farben beim Verlassen der Farbflotte weniger schön sind und ihre Nüance von der mit Krappblumen nach dem Aviviren erhaltenen abweicht, sind sie doch ziemlich lebhaft und glänzend, so daß man das Aviviren bei der Fabrikation von gewissen Artikeln unterlassen kann.

Neben diesen wirklichen Vortheilen treten jedoch entschiedene Uebelstände auf, die den Gebrauch von Garancin sehr beschränken und es unmöglich machen, dasselbe überall statt Krapp zu verwenden.

Die Farben sind weniger ächt und nicht so haltbar als die des Krapps und der Krappblumen; das Violet wird niemals so schön, und ein ebenso reines und bläuliches Rosa wie mit Krappblumen zu erhalten, ist sehr schwierig.

Diesem Nachtheil kann man allerdings dadurch begegnen, daß man dem Garancinbade eine genügende Menge Kreide zusetzt; aber hierdurch wird wenigstens theilweise der Gewinn wieder aufgehoben, den die Behandlung mit Säure gewährt. Die in der Praxis beim Garancin auftretenden Uebelstände schreibt man gewöhnlich dem Vorhandensein einer kleinen Menge Schwefelsäure zu, die mit dem Holz verbunden bleibt und durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Diese Annahme scheint durch die Beobachtungen von E. Schwartz unterstützt zu werden, daß die mit einem öligen Auszuge von Garancin hergestellten Farben das Aviviren ebenso gut vertragen, wie die mit Krappblumen, während beim Hinzufügen des holzigen Rückstandes zu dem Bade die Farben ebenso unächt und unbeständig werden wie die des Garancins selbst. Aus diesem Grunde neutralisiren einige Fabrikanten die letzten noch zurückgebliebenen Spuren Säure durch Hinzufügen von etwas Kalk, Kreide oder kohlensaurem Natrium während des Pulverisirens. Man kann die Säure auch beim Auswaschen des Krapps durch eine schwache Lösung von kohlensaurem Natrium binden; die Masse darf jedoch durchaus nicht alkalisch reagiren, weil das beim

Färben sehr mißlich ist. Ferner hat Mardon[1]) vorgeschlagen, das Garancin der Einwirkung von ammoniakalischen Dämpfen auszusetzen und das überschüssige Ammoniak nachher durch heiße Wasserdämpfe zu verjagen.

Pinkoffin (Alizarine commerciale, G. Schäffer[2]). Pinkoff, Schunck und Comp. in Manchester liefern seit dem Jahre 1854 eine Varietät des Garancins, das im Handel unter dem Namen Alizarine commerciale bekannt ist. Dieses Präparat bildet ein feines schokoladenbraunes Pulver und ist ausgezeichnet durch die Schönheit und den Glanz der violetten Farben, welche es bei Gegenwart von etwas Kreide oder mit Kalkwasser liefert. Diese Violets bedürfen des Avivirens nicht und übertreffen die mit Krapp oder Krappblumen dargestellten bedeutend. In Manchester und Glasgow färbt man damit die violetten weißbodigen Krappartikel, ferner Violet mit Puce oder Violet mit Catechubraun. Die andern mit diesem Präparat erzielten Farben sind ebenso zufriedenstellend, obwol weniger vortheilhaft.

Man stellt das Pinkoffin dar, indem man gutes, möglichst vollkommen ausgewaschenes und möglichst neutrales Garancin der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf aussetzt. Der Versuch gelingt auch mit Krapp oder Krappblumen. Man kann auch Garancin im Oel- oder Sandbade bis auf ungefähr 200° erhitzen.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß unter diesen Umständen die gelbe harzartige Substanz, welche das Alizarin begleitet, zerstört wird, wie dies bei der Sublimation geschieht, und daß sie in Folge dessen nicht mehr im Stande ist, die violetten Farben zu verunreinigen.

In Rücksicht auf das Färbevermögen, das etwas geringer ist als das des Garancins (man braucht den vierten Theil dem Gewichte nach mehr, um einen Mordant für Violet zu sättigen), ist das käufliche Alizarin ein verhältnißmäßig theueres Material. Seinen Erfolg verdankt es nur dem Glanze des Violets, den es beim Färben giebt.

Bei dieser Gelegenheit bemerken wir noch, daß, wenn man bei 100° getrocknete Krappblumen der Einwirkung von Fluorbor aussetzt, man eine Kohle erhält, die nach dem Auswaschen mit Wasser an Alkohol einen Farbstoff abgiebt, welcher ebenso schöne violette Farben giebt wie das Pinkoffin. Dieser Versuch hat kein technisches Interesse,

[1]) Repertory of Patent Inventions, May 1856, pag. 431. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXLI, pag. 390. — Polytechnisches Centralblatt, 1856, pag. 856.

[2]) Technologiste, April 1858, pag. 353. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CXLIX, pag. 205. — Polytechnisches Centralblatt, 1858, pag. 1100.

allein er beweist, daß es darauf ankommt, wenn man schöne Eisenoxydlacke haben will, eine gelbe, den Farbstoffen schädliche Substanz zu zerstören, welche sich, wie diese, auf die Eisenmordants niederschlägt und der Einwirkung verdünnter und kochender Schwefelsäure widersteht, aber durch Erhitzen bis auf eine Temperatur von 200° oder durch Einwirkung von Fluorbor zerstört wird.

Krappcarmin.

Ed. Schwartz hat vorgeschlagen, an Stelle des Garancins ein Präparat anzuwenden, welches man erhält, wenn man nach und nach in der Kälte Krappblumen in das 4- bis 5fache Gewicht Schwefelsäure von 60° B. einträgt. Das Holz und die pektinartigen Substanzen lösen sich theilweise auf und werden in Wasser löslich. Gießt man das Ganze in eine große Menge Wasser, so entsteht ein Niederschlag, der nach dem Auswaschen, Trocknen und Zerreiben ein Pulver von sehr schön ziegelrother Farbe bildet.

Der Krappcarmin besitzt ein sechs- bis siebenmal so großes Färbevermögen als der Krapp.

Bei dieser Behandlung gewinnt man, wie bei der für Garancin, den ganzen Farbstoff, der mit den holzigen Theilen verbunden ist; außerdem läßt sich das Präparat wegen der tiefergehenden Veränderung, welche die Schwefelsäure ausübt, vollkommen auswaschen. Die Farben sind ebenso ächt wie die der Krappblumen und wie diese zum Aviviren geeignet.

Wegen der Kosten und der technischen Schwierigkeiten bei der Darstellung hat der Krappcarmin in der Praxis keinen Eingang gefunden, obwol Versuche im Großen damit angestellt wurden.

Ed. Schwartz hat zu bestimmen gesucht, welche geringste Menge Schwefelsäure von 60° B. nothwendig ist, um alles Holz zu zerstören, ohne daß jedoch die Farbstoffe und die harzartigen Rückstände, d. h. diejenigen Theile, welche die alkoholischen Auszüge der Blumen ausmachen, angegriffen würden. Aus seinen Versuchen hat sich ergeben, daß man jenen Zweck am besten erreicht, wenn man nach und nach 200 Gramm Krappblumen, entsprechend 400 Gramm Krapp, in 3500 Gramm käufliche Schwefelsäure von 60° B. einrührt, wobei jede Temperaturerhöhung zu vermeiden ist; nach halbstündigem Mazeriren wird die Masse durch grobes Zeug filtrirt. Der auf dem Filtrum zurückbleibende, 90 Gramm betragende Rückstand besitzt nach dem Auswaschen das Färbevermögen eines doppelten Gewichtes Krapp. Gießt man die orangefarbene Flüssigkeit in 2 Liter Wasser, so erhält man

einen Niederschlag und eine fast farblose Lösung von Schwefelsäure von 35° B. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand hatte ein Gewicht von 12 Gramm mit einem Färbevermögen vom dreißigfachen Gewicht Krapp. Durch alleinige Anwendung von konzentrirter Schwefelsäure (17mal so viel Säure als Krappblumen oder 8,5mal so viel als Krapp) kann man sich also ein sehr reiches Extrakt darstellen.

Ed. Schwartz glaubt, daß diese Methode in der Technik Verwendung finden wird, wenn die Kosten der Konzentration der Schwefelsäure von 35° auf 60° B. nicht zu bedeutend sind; alsdann könnte man nämlich ein und dieselbe Menge Schwefelsäure nach Abrechnung der stets unvermeidlichen Verluste fortwährend zur Darstellung von Krappcarmin benutzen.

Garanceux (Garancée).

Dieses Präparat ist ein schwaches Garancin, das ungefähr $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes gutem Garancin entspricht; man erhält es durch Behandlung der von dem Ausfärben mit Krapp oder Krappblumen in der Farbstotte zurückbleibenden Rückstände.

Man läßt den Inhalt des benutzten Färbebades durch einen Kanal in einen großen Holzbottich laufen, der mit einem mit Packleinen ausgelegten Filter versehen ist, und vermischt die Flüssigkeit sofort mit verdünnter Schwefelsäure von 1,05, wodurch das Eintreten der Gährung verhindert und der gelöste und suspendirte Farbstoff niedergeschlagen wird. Sobald die Masse vollständig abgetropft ist, preßt man die Rückstände in Säcken unter einer hydraulischen Presse scharf aus und vermischt den zertheilten Preßkuchen mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes konzentrirter Schwefelsäure. Hierauf läßt man einen Dampfstrom 1 bis 2 Stunden lang durch die Masse strömen, wäscht nach dem Erkalten das braunschwarze Produkt mit kaltem Wasser aus und trocknet und siebt es wie Garancin.

Die Fabrikation von Garanceux wurde im Jahre 1843 Steiner und Schwartz patentirt. Schon im Jahre 1841 verarbeitete Moisson die Krapprückstände mit verdünnter 4= bis 5prozentiger Schwefelsäure und gab an, daß er ein Produkt erhalten habe, welches im Färbevermögen dem Krapp nur um ein Fünftel nachstand. — Die Anwendung von Garanceux hat alle Nachtheile des Garancins, ohne die Vortheile und den Farbegehalt desselben zu theilen. Die Farben sind weniger schön und weniger ächt. Es dient nur zum Färben grober Kattunstoffe.

Man benutzt also auf diese Weise den Theil des Farbstoffes,

welcher früher in großer Menge unbenutzt in die Flüsse gelangte, wohin man die Rückstände aus den Farbflotten schaffte.

Zweite Gruppe.

Konzentration des Farbstoffs durch mechanische Prozesse. — Zu dieser Kategorie gehört nur eine von Pernod[1]) vor nicht allzulanger Zeit vorgeschlagene Methode.

Grob gemahlener Krapp wird auf einem Siebe von Metallgaze ausgebreitet und einem kräftigen Wasserstrahl ausgesetzt. Hierdurch wird das in den zerrissenen Zellen lose eingeschlossene Pigment herausgespült, während auf dem Filtrum ein graulicher, farbstofffreier Rückstand zurückbleibt.

Die durch das Wasser ausgeschlämmten Theile läßt man absetzen, dekantirt die überstehende Flüssigkeit und bringt den Bodensatz auf ein Filtrum, von wo aus er nach dem Abtropfen schnell getrocknet wird. Diese Darstellungsweise erinnert an die mechanische Extraktion der Stärke aus den Kartoffeln. Das so erhaltene braune Pulver besitzt ein ebenso großes Färbevermögen als das sieben- bis achtfache Gewicht Krappblumen.

Der Farbstoff ist hierbei noch mit einer ziemlich großen Menge von fremden Substanzen vermischt, die durch das Metallsieb mit hindurchgegangen sind.

Dritte Gruppe.

Auf der Auflösung des Farbstoffes beruhende Methoden. — Im Allgemeinen kann man sagen, daß alle Lösungsmittel, welche die Farbstoffe des Krapps auflösen, vorgeschlagen und auch wirklich versucht worden sind, um seine farbfähigen Verbindungen fabrikmäßig darzustellen. Die erzielten Produkte haben gewöhnlich ein ziemlich beträchtliches Färbevermögen, das 20- bis 70fache eines gleichen Gewichts Krapp. Man bezeichnet sie mit dem allgemeinen Namen Extrakte und unterscheidet sie bald nach dem zur Darstellung angewendeten Lösungsmittel, bald nach dem Namen ihres Erfinders. So sagt man beispielsweise: Alkoholisches-, Holzgeist-, Glycerin-, Essigsäure-Extrakt, Koechlin'sches, Verdeil'sches, Vilmorin'sches, Pernod'sches Krappextrakt. Sie enthalten den Farbstoff mit mehr

---

[1]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLXXIX, pag. 483. — Polytechnisches Centralblatt, 1866, pag. 681. — Deutsche Industrie-Zeitung, 1866, pag. 85.



oder weniger harzartigen Substanzen gemischt, wovon man sich überzeugen kann, wenn man sie sehr oft mit kochender Alaunlösung behandelt. Durch dieses Verfahren hat E. Schwartz in einem alkoholischen Extrakt einen Rückstand gefunden, der wesentlich aus einem braunen Harze bestand und die Mordants nicht färbte. Auch beim Erhitzen dieser Extrakte mit Wasser bis auf 250° hinterbleibt ein unlösliches schmelzbares Harz.

Die Krappextrakte liefern im Allgemeinen sehr ächte Farben mit sehr schönem Weiß, namentlich wenn man eine passende Menge Kreide hinzusetzt. Die Befestigung des Farbstoffes auf den Mordants erfolgt erst bei einer dem Siedepunkte naheliegenden Temperatur. Um den ganzen darin enthaltenen Farbstoff auszunutzen, ist es zweckmäßiger, weniger Wasser als beim Krapp anzuwenden und das gut verriebene Extrakt mit Alkohol zu benetzen, bevor man es dem Bade zusetzt. Bis jetzt ist noch keines dieser Extrakte allgemein in der Krappfärberei angenommen worden, da die Vortheile, welche sie vor den Krappblumen und dem Garancin darbieten könnten, durch ihren zu hohen Preis aufgehoben werden. Sie werden hauptsächlich, in einem passenden Lösungsmittel gelöst, zum Bedrucken von Stoffen benutzt, welche mit Thonerde oder Eisenmordants präparirt sind.

Durch Einwirkung indifferenter Lösungsmittel (Alkohol, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Glycerin u. s. w.) oder alkalischer Lösungsmittel (kohlensaures Natrium, phosphorsaures und pyrophosphorsaures Natrium, Natriumhydroxyd, borsaure, kieselsaure, ölsaure Alkalien) auf Krapp oder Krappblumen läßt sich nur der freie, nicht gebundene Theil des Farbstoffs ausziehen, während der mit dem Holze verbundene Theil in den Rückständen zurückbleibt. Um eine völlige Entfernung des Farbstoffes und eine völlige Erschöpfung des Holzes zu bewirken, muß man nothwendigerweise Mineralsäuren zu Hilfe nehmen, welche die unlösliche und wahrscheinlich an Calcium gebundene Verbindung der Pigmente zersetzen. Die Einwirkung der Säure kann sowol vor jedweder anderen Behandlung stattfinden, als auch wenn ein Theil des Farbstoffes bereits entfernt ist.

Krappblumen sind zweckmäßiger als Krapp zu verarbeiten. Macerirt man sie einige Stunden lang mit Wasser und preßt sie dann aus, so enthalten sie keine löslichen Bestandtheile mehr, und die Glukoside haben sich unter dem Einfluß eines natürlichen Gährungsmittels zerlegt, so daß das eigentliche Lösungsmittel nur noch die Farbstoffe und die harzartigen Bestandtheile vorfindet.

Diese allgemeinen Sätze vorausgeschickt, können wir kurz die vorgeschlagenen einzelnen Extraktionsmethoden durchnehmen.

I. Robiquet und Colin laugen die von ihnen dargestellte schwefelsaure Krappkohle durch eine kochende Alaunlösung aus und fällen den Farbstoff durch Zusatz von Schwefelsäure (s. Purpurin) oder mit Alkohol. Im letzteren Falle behandelt man die schwefelsaure Kohle mit kaltem Alkohol, der beim ersten Auslaugen eine harzartige, fettig anzufühlende Substanz entfernt und eine sehr dunkle rothbraune Farbe annimmt. Der erste Auszug wird verworfen und der Alkohol durch Abdestilliren wiedergewonnen; alsdann laugt man die Krappkohle in einem zweckmäßig eingerichteten Apparate aus. Die sehr stark konzentrirten Lösungen werden mit etwas Wasser versetzt, der Niederschlag des Farbstoffes abfiltrirt und ausgepreßt. — Das sehr reiche Produkt wurde von Lagier und Thomas unter dem Namen Colorin in den Handel gebracht. Es hat eine 70mal stärkere Färbekraft als das gleiche Gewicht Krapp, da der größere Theil des Harzes durch das Auswaschen mit kaltem Alkohol entfernt ist.

Es ist klar, daß die schwefelsaure Krappkohle bei dieser Behandlung vortheilhaft durch Garancin ersetzt werden kann, das nach einem praktischen Verfahren dargestellt wurde.

II. Kuhlmann behandelt den Krapp mit kochendem Alkohol, dampft die Flüssigkeit zur Extraktkonsistenz ein und wäscht das Extrakt mit Wasser aus, um die löslichen Stoffe zu entfernen. Dieses Verfahren leidet an dem großen Fehler, daß dabei die Farbstoffe nicht vollständig extrahirt werden.

III. Persoz und Gaultier de Claubry laugen den Krapp durch eine kochende Lösung von kohlensaurem Natrium und hierauf durch eine Alaunlösung von 100° aus. Die natronhaltige Flüssigkeit giebt beim Sättigen mit einer Säure (Chlorwasserstoffsäure) einen gallertartigen Niederschlag von Pektinsäure, mit dem Farbstoff vermischt; diese kann man mit Alkohol behandeln, wodurch die Farbstoffe aufgelöst werden, während die Pektinsäure zurückbleibt.

IV. Ein Ungenannter hat vorgeschlagen, den Krapp mit einer Mischung von Wasser und Schwefelsäure digeriren zu lassen (1 Th. Schwefelsäure, 7 bis 8 Th. Wasser) und die abfiltrirte und ausgewaschene Masse mit 85prozentigem Alkohol bis zur völligen Erschöpfung zu behandeln.

V. Dandrillon läßt Krapp mit Chlorwasserstoffsäure mazeriren und entfernt die Farbstoffe mit angesäuertem kochenden Alkohol. Die

abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Kreide gesättigt, konzentrirt und mit Wasser gefällt.

VI. Colomb'sche Methode. Krapp wird mit verdünnter Salpetersäure behandelt und nach längerem Mazeriren ausgewaschen; dann unterwirft man ihn sofort der Einwirkung von kaustischer Natronlauge von 12° B. Die violette alkalische Flüssigkeit wird durch Salpetersäure gefällt. Der voluminöse pektinhaltige Niederschlag wird gut ausgewaschen und mit kochender Alaunlösung behandelt. Aus dieser Lösung kann man den Farbstoff durch Fällen mit einer Säure darstellen oder ihn auch direkt zur Fabrikation eines Krapplackes verwenden, indem man ihn mit kohlensaurem Natrium sättigt.

VII. Nach den Beobachtungen von Schwartz[1]) kann man einen großen Theil des Garancins oder der Krappblumen auflösen, wenn man diese Produkte mit kochendem Mohnöl oder irgend einem andern kochenden Oele behandelt. Das Extrakt, welches sich beim Erkalten ausscheidet, giebt sehr lebhafte, ächte Farben, die auch das Aviviren vertragen.

VIII. Gerber und Dollfus'sches Verfahren.[2]) — Man laugt Krappblumen wiederholt mit kochendem Holzgeist aus, konzentrirt die Flüssigkeiten und fällt sie mit Wasser. Man erhält so 6,75 Prozent rohes Extrakt von gelblich brauner Farbe; der Rückstand wird mit einer neuen Quantität Holzgeist behandelt, welcher 0,01 Schwefelsäure enthält. Hierdurch erhält man ein Extrakt, das fast ebenso stark ist als das erste. Dieses Präparat ist unter dem Namen Azale bekannt (von Azala, dem arabischen Namen des Krapps).

Koechlin hat vorgeschlagen, den Farbstoff bei gewöhnlicher Temperatur mit Holzgeist auszuziehen.

IX. Nach Verdeil und Michel[3]) erhält man ein gutes Extrakt auf folgende Weise. Man läßt die Krappwurzeln in Wasser weichen, welches schwach mit Schwefelsäure angesäuert ist, zerquetscht sie hierauf sofort zwischen Walzen, wodurch eine gewisse Menge Flüssigkeit entfernt wird, und preßt schließlich durch eine starke hydraulische Presse gut aus. Die so vorbereiteten Wurzeln werden 48 Stunden lang in einer

---

[1]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXXXI, pag. 347. — Polytechnisches Centralblatt, 1854, pag. 753. — Pharmaceutisches Centralblatt, 1854, pag. 522.

[2]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXXXI, pag. 398. — Polytechnisches Centralblatt, 1854, pag. 45.

[3]) London Journal of Arts, Oktober 1857, pag. 233. — Polytechnisches Centralblatt, 1857, pag. 1596.

schwachen Lösung eines kohlensauren Alkali (Soda oder Pottasche) von 2° bis 4° B. mazerirt. Man entfernt die farbstoffhaltige alkalische Flüssigkeit durch Auspressen und erneuert das Mazeriren, wendet jedoch eine nur halb so starke alkalische Lauge als das erste Mal an; man fällt den (noch unreinen) Farbstoff aus diesen alkalischen Flüssigkeiten, indem man sie mit Schwefelsäure übersättigt. Der Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt, ausgewaschen, ausgepreßt und getrocknet und sofort mit kochendem Alkohol oder Holzgeist ausgelaugt. Von den geklärten alkoholischen Lösungen wird der Alkohol oder Holzgeist in einer Blase abdestillirt, wobei der Farbstoff in Gestalt eines Extraktes zurückbleibt.

Schützenberger hat eine ähnliche Methode vorgeschlagen, indem er das kohlensaure Natrium durch phosphorsaures oder noch besser pyrophosphorsaures Natrium ersetzte.

Man erhält ferner gute Extrakte, wenn man Krappblumen oder Garancin folgendermaßen behandelt:

1) Mit kochender Essigsäure von 8° B. Aus der kochend filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten eine große Menge Farbstoff in rothen Flocken ab. Dieser Versuch wurde von H. Schlumberger angestellt, um die Menge des Farbstoffes quantitativ bestimmen zu können. (S. weiter unten: Untersuchung des Krapps.)

2) Mit warmem Glycerin. Es löst die Farbstoffe auf, welche sich beim Erkalten wieder abscheiden.

3) Mit kochendem Benzin oder Schwefelkohlenstoff.

4) Mit kochenden und angesäuerten Alaunlösungen. Der aufgelöste Farbstoff scheidet sich aus, sobald die Flüssigkeit wieder bis zur gewöhnlichen Temperatur erkaltet.

Alle diese Methoden sind noch zu kostspielig, um in der Industrie Eingang finden zu können.

Wir haben noch diejenigen Prozesse zu besprechen, bei welchen man Wasser nicht auf die schon fertig gebildeten Farbstoffe, sondern auf ihre löslichen Glukoside einwirken läßt; selbstverständlich ist es besser, Krapp zu verarbeiten, der noch keiner anderweiten Behandlung unterworfen war und auch noch nicht durch zu langes Lagern den größten Theil seiner Glukoside verloren hat.

Der unbekannte Verfasser einer im Jahre 1828 der Société industrielle de Mulhouse übersandten Denkschrift hatte bereits die Beobachtung gemacht, daß man auf schnellere und ökonomischere Weise Extrakte erhalten könne, wenn man frisch geerntete Krappwurzeln benutzt.

Higgin [1]) behandelt frischen Krapp mit kaltem Wasser, das auf 100 Gewichtstheile Krapp 3 bis 6 Gewichtstheile essigsaures Blei und etwas Essigsäure enthält. Das Bleisalz ist dazu bestimmt, die Gährung der Glukoside zu verhindern; nach einer Stunde wird filtrirt. Beim Vermischen des Filtrats mit Ammoniak nimmt es eine rothe Farbe an; man erhitzt diese Lösung, indem man, um sie zu oxydiren, einen Luftstrom hindurchleitet, und fällt schließlich mit Chlorcalcium. Der Niederschlag wird ausgewaschen und durch eine Säure zersetzt, welche den durch das Calciumsalz gefällten Farbstoff wieder abscheidet.

Nach E. Leitenberger [2]) löst sich das Purpurin bei 25° bis 55° in Wasser in ziemlich bedeutender Menge auf, während vom Alizarin bei dieser Temperatur nur Spuren aufgenommen werden; erst bei 75° beginnt das letztere sich zu lösen. Gestützt auf diese Beobachtung, schlägt Leitenberger folgendes in Frankreich patentirte Verfahren ein:

Der gemahlene Krapp wird in einer hinreichenden Menge Wasser vertheilt, die Flüssigkeit durch Dampf langsam auf 25° bis 55° erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten, ohne sie zu überschreiten. Die gefärbte Flüssigkeit wird abfiltrirt, der Rückstand nochmals mit frischem Wasser bei 25° bis 55° behandelt und dies so oft wiederholt, als die Flüssigkeit noch gefärbt abläuft. Aus den vereinigten Extrakten wird das Purpurin mit Kalk oder besser noch mit Barytwasser niedergeschlagen, von welchem ein Ueberschuß nichts schadet.

Der Kalklack wird darauf mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zersetzt; das Purpurin scheidet sich ab und ist nach dem Filtriren und Trocknen zum Gebrauch fertig, wenn man es nicht durch Auflösen in siedendem Holzgeist von einigen etwa anhängenden Unreinigkeiten befreien will.

Zur Gewinnung des Alizarins aus dem so behandelten Krapppulver wird letzteres getrocknet und mittelst Dampf mit Holzgeist so lange ausgekocht, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr färbt. Das Alizarin wird aus der Lösung durch langsames Eingießen derselben in Wasser unter beständigem Umrühren erhalten; durch das langsamere Eingießen soll sich nach Leitenberger ein Alizarinhydrat bilden, das in Wasser unlöslicher ist als das Alizarin selbst. Der Niederschlag

[1]) Polytechnisches Centralblatt, 1860, pag. 403. — Chemisches Centralblatt, 1860, pag. 331. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLV, pag. 447. — Repertory of Patent Inventions, Januar 1860, pag. 48.

[2]) Muster-Zeitung, 1868, pag. 163.

giebt getrocknet ein Präparat, welches fast chemisch rein ist. Leitenberger will auf diese Weise 2 bis 3 Prozent des Krapps an Purpurin und 4 bis $4\frac{1}{2}$ Prozent Alizarin erhalten haben.

Zur Vergleichung des Werths der Produkte führt er an, daß zum Ausfärben von 5 Gramm mit Eisensalz gebeizter Baumwolle, bei Fixirung mit arsensaurem oder kieselsaurem Natrium, 0,2 Gramm des nach obiger Weise bereiteten Alizarins, 7 bis 8 Gramm Krapp, 2 Gramm Garancin und 0,8 Gramm Alizarin von Schaaf und Lauth erforderlich seien.

Diese Trennungsmethode läßt sich auch bei dem nach der weiter unten beschriebenen Paraf'schen Methode erhaltenen Gemisch von Alizarin und Purpurin anwenden.

Das schon erwähnte Verfahren von E. Kopp beruht auf analogen Prinzipien. Von allen bisher betrachteten zeichnet sich dieses durch größere Eleganz und Scharfsinn aus. Den theoretischen Theil dieses Verfahrens haben wir bereits erörtert, und es bleiben nur noch die praktischen Einzelheiten zu erwähnen.

Nachdem Kopp den Einfluß verschiedener, die Gährung verhindernder Körper versucht hatte, blieb er schließlich bei der Anwendung der schwefligen Säure stehen, die größere praktische und ökonomische Vortheile gewährt.

Die Lösung von schwefliger Säure bereitet er sich auf die in der Industrie gewöhnliche Weise; sie muß 4 bis $5\frac{1}{2}$ Tausendstel schweflige Säure enthalten. Ist das Wasser rein, so fügt man noch ungefähr $\frac{1}{2}$ bis 1 Tausendstel seines Volumens käufliche Chlorwasserstoffsäure hinzu, welche dazu dient, die geringe Menge kohlensaure Erden, die sich selbst im Elsasser Krapp findet, zu sättigen. Ist hingegen das Wasser kalkhaltig, so muß man im Verhältniß zu der im Wasser enthaltenen Quantität kohlensauren Calciums die Menge der Chlorwasserstoffsäure vermehren.

Es ist zweckmäßig, den Krapp in Gestalt eines ziemlich gleichmäßig groben Pulvers in Arbeit zu nehmen. Ist das Pulver zu fein, so wird das Filtriren und Auspressen erschwert, während zu große Stücke nur langsam durchweichen und sich nur schwer auspressen lassen.

Man rührt den Krapp mit dem 10fachen Gewicht einer Lösung von schwefliger Säure an und läßt die Mischung in gut bedeckten Holzgefäßen 12 bis 25 Stunden lang stehen, indem man von Zeit zu Zeit umrührt.

Die halbflüssige Masse wird in einen Sack aus Packleinen



gebracht und das Gefäß mehrmals mit gewöhnlichem reinen Wasser nachgespült, um Alles in den Sack zu bringen; man läßt abtropfen und preßt die Masse nach und nach sehr stark aus.

Die klare Flüssigkeit wird in einer Holzkufe gesammelt. Die ausgepreßte Masse, die sich sehr leicht aus den Säcken herausnehmen läßt, wird noch ein zweites Mal mit der 10fachen Menge Schwefligsäurelösung behandelt, filtrirt und ausgepreßt, und die hierbei gewonnene Flüssigkeit der ersten zugesetzt.

Die Preßrückstände werden noch ein drittes Mal ebenso behandelt, allein die hierbei entstehende sehr schwache Lösung dient zum Einteigen und Extrahiren einer neuen Quantität Krapp, welche schon einmal mit einer frischen Lösung von schwefliger Säure behandelt ist, und so fort. Damit die Lösungen nicht so viel von dem aufgelösten Gase verlieren, dürfen sie der Luft keine zu große Oberfläche darbieten, weshalb es zweckmäßiger ist, die Massen in Gefäßen zu verarbeiten, die mit Deckeln versehen sind.

Der mit kaltem oder höchstens lauwarmem schwefligsauren Wasser ausgelaugte Krapp wird in eine Kufe mit doppeltem Boden gestürzt; der oberste Boden ist mit einer großen Anzahl von Löchern versehen und mit einem groben Wollengewebe bedeckt. Man laugt die Preßkuchen anfangs mit warmem und schließlich mit heißem Wasser aus. Die auf diese Weise methodisch ausgelaugten und getrockneten Rückstände bilden eine Art schwache Krappblumen, die leicht mit großer Reinheit der Nüancen färben und den Grund vollkommen weiß lassen. Man kann sie auch in schwaches Garancin verwandeln, indem man sie mit den Mutterlaugen des grünen Alizarins kocht.

Während des ganzen Verlaufs dieser Operationen wird der nutzbare Farbstoff des Krapps, welcher darin noch enthalten sein kann, in keiner Weise verändert und zum Färben unbrauchbar gemacht; man kann die Operation jeden Augenblick unterbrechen, und der Rückstand bleibt nach dem Trocknen vollkommen zum Färben geeignet, wenn man demselben etwas Kreide hinzufügt, um die letzten Säurespuren zu sättigen.

Wir haben bereits gesehen, daß sich bei Zusatz von 3 bis 5 Prozent Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zu der schwefligsauren Lösung und Erhitzen auf 50° bis 60° orangerothe Flocken von rothem Purpurin abscheiden; in 20 bis 30 Minuten ist die Fällung dieses Körpers beendet. Der Niederschlag ist bisweilen ziemlich dicht und vereinigt sich leicht am Boden des Gefäßes, so daß man die überstehende Flüssigkeit dekantiren kann; sehr häufig ist er jedoch leicht und flockig und

bleibt längere Zeit in der Flüssigkeit suspendirt, so daß man ihn abfiltriren muß. In beiden Fällen wäscht man den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, bis sämmtliche Säure entfernt ist, und trocknet ihn.

Die Mutterlaugen des Purpurins sind bräunlich orange gefärbt und können in einem verschlossenen Gefäße beliebig lange aufbewahrt werden. Erhitzt man sie bis zum Kochen, so entwickelt sich Kohlensäure, und gleichzeitig bildet sich ein ziemlich beträchtlicher grünlich schwarzer pulveriger Niederschlag, welcher nichts weiter ist als Alizarin, das durch eine dunkelgrüne, aus dem Chlorogenin entstandene harzartige Substanz gefärbt ist. Um sicher zu sein, daß das ganze grüne Alizarin ausgefällt ist, muß man das Kochen ungefähr 1 bis 2 Stunden lang fortsetzen. Wahrscheinlich scheidet sich gleichzeitig eine kleine Menge eines humusartigen Körpers ab, welcher durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Krappzucker entsteht.

Das grüne Alizarin setzt sich nach Verlauf von 24 bis 36 Stunden vollständig zu Boden; nur wenn es ein sehr feines Pulver ist, haftet es leicht an den Wandungen des Gefäßes fest; um es loszulösen und auf dem Boden anzusammeln, ist es zweckmäßig, mit der flachen Hand gelinde an die Wände des Gefäßes zu klopfen. Die klaren Flüssigkeiten dekantirt man und sammelt das grüne Alizarin auf Filtern von dichter Leinewand, nachdem man es zwei oder drei Mal mit kaltem Wasser ausgewaschen hat. Die Mutterlaugen sind dunkel gelblichbraun gefärbt und enthalten keinen nutzbaren Farbstoff mehr, wenn man das Kochen lange genug fortgesetzt hat.

Das Färben mit gut ausgewaschenem, von der Säure völlig befreitem grünen Alizarin ist sehr leicht und erfordert weiter keine Vorsichtsmaßregeln. Nicht völlig erschöpfte Bäder färben neue mordancirte Stoffe sehr gut bis zur völligen Erschöpfung des Farbstoffes. Die Nüancen sind sehr gesättigt und lebhaft, der weiße Grund ist nicht gefärbt, und die Farben widerstehen vollkommen dem Seifen und dem Aviviren.

Da die Farben von Anfang an sehr rein sind, so genügt einmalige Passage durch das Seifenbad, um eine vollkommne Weiße und hinreichend avivirte Farben zu erlangen. Ein kleiner Zusatz von Kreide (1 bis 2 Prozent) ist oft vortheilhaft.

Trennung des gelben Alizarins von der grünen Substanz. — Die Anwendung von Alkalien oder kohlensauren Alkalien zur Trennung des reinen gelben Alizarins von der schwärzlich grünen harzartigen Substanz, die es im grünen Alizarin begleitet, hat sich nicht als vortheilhaft bewährt; ebenso wenig die Anwendung von Alkalisalzen, wie

Borax, phosphorsaures Natrium u. s. w. Das grüne Alizarin bildet gewissermaßen eine Emulsion; klare filtrirte Flüssigkeiten zu erhalten, ist deshalb sehr schwierig.

Behandelt man grünes Alizarin mit Alkohol oder Holzgeist, so löst es sich theilweise auf und giebt sehr dunkel gefärbte bräunlich gelbe Lösungen. Dekantirt man die klare Flüssigkeit und dampft sie ab, oder unterwirft man dieselbe der Destillation, so erhält man als Rückstand ein ziemlich reines gelblich braunes Alizarin. Auch durch Sublimation kann man, obwol weniger vortheilhaft, das Alizarin rein darstellen.

Nach Kopp [1]) basirt das vortheilhafteste und kürzeste Verfahren zur Gewinnung des gelben Alizarins auf der Anwendung des leichten Schieferöls, der Steinkohlentheeröle und des Steinöls.

Man wählt ein leichtes Oel, dessen Siedepunkt nahe bei 150° liegt. Die meisten zur Beleuchtung dienenden Schieferöle sind hierzu sehr zweckmäßig. Man erhitzt 1 Theil grünes Alizarin mit 20 bis 25 Theilen Oel zum Sieden und operirt in einem Cylinder von Eisenblech, der drei bis viermal so hoch als breit ist.

Der Cylinder darf nur bis zu $\frac{2}{3}$ seiner Höhe angefüllt werden; er ist mit einem konkaven Deckel verschlossen, in welchen während der Dauer der Operation etwas Wasser gegossen wird, um die Oeldämpfe abzukühlen und zu kondensiren. Ungefähr 10 Centimeter unter dem oberen Rand des Cylinders befindet sich gut verlöthet eine kleine cylindrische Röhre, die in einen Schnabel endigt und gewöhnlich durch einen Kork verschlossen ist; dieser Ansatz dient zum Dekantiren des Oeles, indem man den Cylinder umkehrt.

Nachdem man das Kochen ungefähr zehn bis fünfzehn Minuten lang fortgesetzt hat, nimmt man das Gefäß vom Feuer und läßt etwas erkalten, indem man von Zeit zu Zeit leicht gegen die Wandungen klopft, um das Absetzen des grünen Alizarins zu befördern. Dieses Absetzen erfolgt sehr schnell, indem sich das grüne Alizarin durch das Kochen zusammenzuziehen und schwerer zu werden scheint. Einige Minuten nach dem Aufhören des Kochens ist die Flüssigkeit vollkommen klar, und bräunlich goldgelb. Dekantirt man die noch heiße Flüssigkeit in ein anderes eisernes Gefäß, so scheidet sich beim Erkalten eine ziemlich beträchtliche Menge von gelbem Alizarin in sehr kleinen Krystallen aus,

[1]) Journal für praktische Chemie, Bd. XCIII, pag. 382. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLXXIV, pag. 60. — Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. LIX, pag. 330. — Moniteur scientifique, 1864, pag. 823. — Bulletins de la Société chimique de Paris, 1864, [II], pag. 231.

die man nur auf einem sehr dichten Zeugfilter zu sammeln, stark auszupressen und einige Minuten lang der Luft auszusetzen braucht, um ein fast chemisch reines Produkt zu erhalten.

In der Praxis ist es besser, diese Krystallisation nicht abzuwarten. Hat sich die Temperatur der dekantirten Flüssigkeit bis auf ungefähr 100° abgekühlt, so gießt man in das alizarinhaltige Schieferöl ungefähr 10 bis 15 Prozent einer schwachen kaustischen Natronlauge, die ungefähr 5 bis 8 Prozent festes Natriumhydroxyd enthält, und rührt sehr lebhaft um.

Die kaustische Natronlauge nimmt fast augenblicklich alles Alizarin auf und giebt damit eine glänzende purpurblaue Lösung. Man dekantirt die alkalische Flüssigkeit und übersättigt sie mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch der Farbstoff in Gestalt eines Krystallbreis gefällt wird, den man auswäscht und entweder getrocknet oder in Teigform verwendet. Das Schieferöl, welches auf der alizarinhaltigen Natronlauge schwimmt, kann unmittelbar zu neuem Auslaugen verwendet werden.

Drei- bis viermaliges Behandeln mit kochendem Schieferöl ist ausreichend, um allen Farbstoff zu extrahiren. Der schwarze Rückstand wird abfiltrirt und ausgepreßt. Er besteht aus einem schwarzen, fast trocknen Kuchen, der nach achtundvierzigstündigem Liegen an der Luft oder in der Trockenstube alles noch eingeschlossene Oel vollständig verliert. Diese grünlich schwarze Substanz kann zur Darstellung eines gelben oder bräunlich orangegelben Farbstoffes verwendet werden, der ziemlich merkwürdige Eigenschaften besitzt. Man erhitzt in einer großen Schale mit dem 10fachen Gewicht Wasser verdünnte Salpetersäure bis auf 100° und trägt allmälig die schwärzlich grüne Substanz jedoch mit der Vorsicht ein, daß kein zu starkes Aufbrausen stattfindet. Die Masse bläht sich beträchtlich auf und es tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein. Das entweichende Gas besteht hauptsächlich aus Kohlensäure und salpetriger Säure. Es bildet sich eine bräunlich gelbe in Wasser sehr wenig lösliche Masse, die ausgewaschen und getrocknet wird und alsdann ein sehr leichtes voluminöses Pulver bildet.

Diese Substanz, welche den Namen Xantazarin empfangen hat, ist in kochendem Wasser wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht mit dunkel bräunlich gelber Farbe löslich; sie löst sich ferner in kaustischen und kohlensauren Alkalilösungen, denen sie eine intensive gelblich rothe Farbe ertheilt. — Beim Erhitzen schmilzt sie, stößt einige gelbe Dämpfe aus und hinterläßt einen beträchtlichen Rückstand an Kohle.

Das Xantazarin färbt mordancirte oder nicht mordancirte Wolle

und Seide mit großer Leichtigkeit; erstere nimmt darin eine intensiv goldgelbe Farbe an; mit Thonerde gebeiztes Baumwollenzeug wird orangegelb. Reduzirende Agentien (Wasserstoff im status nascens, Schwefelwasserstoff, unterschwefligsaure Salze, Zinn- und Eisenchlorür) desoxydiren das Xantazarin und geben zur Bildung eines rothen Farbstoffes Veranlassung, der Wolle, Seide und gebeizte Baumwolle färbt; die Nüancen nähern sich denen des unreinen Purpurins. Fügt man Zinnchlorür zu Xantazarin, welches in Wasser angerührt oder in einer geringen Menge Alkali aufgelöst ist, so erhält man einen gelben Lack; erhitzt man das Ganze zum Kochen, so verändert derselbe seine Farbe und verwandelt sich in einen rothen, etwas carmoisinfarbenen Lack. Ein mit Xantazarin goldgelb gefärbtes Wollengewebe wird carmoisinroth, wenn man es in eine kochende verdünnte Lösung von Zinnsalz taucht. Der durch Reduktion des Xantazarins entstehende Farbstoff ist fast unlöslich in kaltem Wasser, und die mit demselben dargestellten Farben scheinen ächter zu sein als die mit der gelben Substanz hergestellten.

An diese Gruppe wollen wir noch eine in der neuesten Zeit angegebene Darstellungsweise der Krappfarbstoffe anfügen, bei welcher nicht die Farbstoffe, sondern die dasselbe einschließende Holzfaser zerstört wird; es ist dies das

Paraf'sche Verfahren zur Gewinnung der Krappfarbstoffe.[1]) — Der fein gemahlene Krapp wird zuerst einer Gährung unterworfen und sobald diese begonnen hat, so lange mit Wasser gewaschen, als sich noch Zucker in dem Waschwasser nachweisen läßt. Durch dieses Waschen gehen 50 Prozent der Substanz in Lösung. Der Rückstand besteht aus Holzfaser, Purpurin und Alizarin.

Um die Farbstoffe abzuscheiden, wird die Holzfaser durch ein passendes Lösungsmittel aufgelöst. Zum Extrahiren der Krappblumen, welche 84 Prozent Holzfaser und 16 Prozent Farbstoffe enthalten, bedient sich Paraf einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung; mit dem Kupfer bildet das Alizarin und Purpurin eine in der Flüssigkeit unlösliche Verbindung.

100 Theile Krappblumen werden mit 84 Theilen fein zertheiltem Kupfer in Form von Dreh- oder Feilspänen innig gemischt und mit soviel Ammoniak übergossen, daß ein dünnflüssiger Brei entsteht. Die Mischung muß in einem metallenen Gefäß vorgenommen werden, welches mit einem Deckel versehen ist, der, um der Luft Zutritt zu

[1]) Deutsche Industrie-Zeitung, 1868, pag. 349 und 353.

gestatten, durchbohrt ist. Die Einwirkung dauert sechs bis acht Tage, während welcher Zeit täglich zwei bis drei Mal unter Umrühren Ammoniak in die Flüssigkeit eingeleitet wird.

Zeigt sich statt des Krapppulvers ein braunschwarzer Niederschlag, welcher eben die unlösliche Alizarin- und Purpurinkupferverbindung darstellt, so wird die Operation unterbrochen, der Niederschlag wird durch Dekantiren oder auf dem Filter ausgewaschen und getrocknet, wenn zur Extraktion der Farbstoffe Alkohol angewendet werden soll. In diesem Falle wird zuerst das Pulver in Alkohol suspendirt und hierauf Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch das Kupfer als Schwefelkupfer niederfällt, während sich die Farbstoffe in Alkohol auflösen. Die Flüssigkeit wird filtrirt und das Filtrat eingedampft; der Rückstand ist das Gemenge beider Farbstoffe. — Die in Wasser suspendirte Verbindung kann auch durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden; hierbei fällt aber neben dem Schwefelkupfer auch das Alizarin und das Purpurin nieder. Der Niederschlag wird filtrirt, gewaschen und getrocknet und mit Alkohol extrahirt. Verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen den Niederschlag ebenfalls; das Kupfer wird aufgelöst, während die Farbstoffe zurückbleiben.

Man kann auch in folgender Weise verfahren: Nachdem die ammoniakalische Kupferlösung hinreichende Zeit gewirkt hat, versetzt man den Brei mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, welche den gelösten Faserstoff niederschlägt und die Kupferverbindung der Farbstoffe zerlegt. Durch Waschen entfernt man das Kupfersalz, trocknet den Niederschlag und zieht ihn mit Alkohol aus.

Leider besitzt dieses sinnreiche Verfahren den großen Fehler, daß es zu theuer ist; doch lassen sich vielleicht die Schwierigkeiten noch überwinden, welche der Anwendung desselben in der Praxis entgegenstehen.

Krapp-Extrakte von Rochleder, Pernod und Kopp.

Seit dem Erscheinen der französischen Ausgabe dieses Werkes (1867) hat die Kattundruckindustrie in der Anwendung der Krappfarbstoffe einen großen Schritt vorwärts gethan. Wie wir bereits mehrfach dargethan, war man schon lange bestrebt, der vorherrschenden Richtung unserer heutigen Industrie folgend, die Farbstoffe des Krapps in voller Reinheit darzustellen und zu benutzen. Man sieht in der

That, daß die den Farbstoff unserer bisher angewendeten Krapp-präparate begleitenden fremden Stoffe theils einen ungünstigen Einfluß auf die Reinheit der Nüancen beim Färben ausüben, theils durch ihre große Menge dem Transport einen schwer in die Wagschale fallenden Ballast aufbürden. Von der Größe dieses letzteren erhält man einen Begriff, wenn man erwägt, daß der wirkliche Färbewerth im Krapp ca. 1 Prozent, in den Krappblumen 2 Prozent, im Garancin 6 bis 7 Prozent des Gewichts beträgt, daß der Bedarf an diesem Farbstoff in nicht wenigen Fabriken sich auf Hunderttausende von Francs jährlich beläuft, und der Weg, welchen die Fabrikate vom Produktions- zum Konsumtionsorte zu durchlaufen haben, oft mehrere hundert deutsche Meilen beträgt. Außerdem war gegründete Aussicht vorhanden, daß der reine Farbstoff im richtigen Verhältniß mit Eisen- und Thonerdeverbindungen gemischt, sich zum direkten Aufdruck in Dampffarben eignen würde, so daß die Umständlichkeit der Färberei gänzlich fortfiele und zu vielen neuen Anwendungen und Kombinationen Gelegenheit gegeben wäre. Entgegen stand alledem die Schwierigkeit einer billigen Herstellungsweise eines sehr reinen Produktes, welche die vielen und sehr beharrlichen Bemühungen lange Zeit nicht zu besiegen im Stande waren. Da gelang es zuerst im Jahre 1866 einem deutschen Gelehrten, der fast ein Menschenalter der Erforschung pflanzlicher Farbstoffe gewidmet, dem Professor Rochleder in Prag, ein den oben gestellten Anforderungen völlig entsprechendes Präparat zu liefern.[1]) Zu gleicher Zeit überwand die mit ihm in Verbindung getretene Fabrik von Leitenberger (in Cosmanos bei Prag) die Schwierigkeiten beim direkten Druck (ohne Dazwischenkunft der Färberei) mit dem Präparat und lieferte damit Proben von ausgezeichneter Schönheit in Zusammenstellung mit anderen Farbstoffen, deren Ausführung mittelst der Färberei unmöglich gewesen wäre, z. B. mit Anilinschwarz, Guignet's Grün und Ultramarinblau. Durch einen Vertrag Rochleder's mit der erwähnten Fabrik scheint dann die Ausfuhr dieses Krapp-Extrakts oder Rochlederins gehindert worden zu sein, und so machte man sich denn in Frankreich in den großen Krapp-Distrikten gleichfalls an die Lösung der Aufgabe. Dort gelang es Pernod in Avignon, eine Darstellungsweise aufzufinden, welche jetzt

[1]) Die Verdienste E. Kopp's um Darstellung des oben abgehandelten „grünen Alizarins“ bleiben hierdurch natürlich unangetastet. Ja, man soll mit diesem Produkt schon ein Jahr früher bei Scheurer-Rott in Thann direkt gedruckt haben, doch ist bisher nicht erwiesen, ob dies auf unpräparirten Stoffen geschah.

in Frankreich die übliche ist und dem Erfinder die große Medaille der Société industrielle und der Pariser Ausstellung eintrug. Er selbst giebt darüber eine kurze Mittheilung in den Comptes rendus de l'Académie des sciences,[1]) daß es zum Gelingen des Drucks vorzüglich auf eine große Reinheit des Extraktes ankomme. Er bereitet ihn, indem er Krapp, Krappblumen oder hauptsächlich Garancin in einem Verdrängungsapparat mit kochendem angesäuerten Wasser bis zur völligen Erschöpfung des Färbematerials behandelt. Die meisten Säuren können zu diesem Extrahiren genommen werden, die besten Resultate erhält man indessen, wenn man auf 1 Liter Flußwasser 5 Gramm Schwefelsäure nimmt. Alle Flüssigkeiten, die man bei der Behandlung des Krapps mit kochendem angesäuerten Wasser erhält, werden gesammelt und der Ruhe überlassen. Durch das Abkühlen bildet sich bald ein reichlicher orangefarbener Niederschlag, welcher sich auf dem Boden des Gefäßes ansammelt. Man dekantirt die überstehende Flüssigkeit, welche immer wieder zu einer neuen Behandlung des Krapps dient, und bringt den niedergeschlagenen Farbstoff auf ein Filter, um ihn durch Auswaschen mit Flußwasser von der Säure zu befreien, die er noch zurückhält. Diese Operation ist als beendigt anzusehen, wenn das Waschwasser eine schwach rosenrothe Farbe angenommen hat. Alsdann ist nach dem Abtropfen das Extrakt für den Zeugdruck hinreichend rein.

Während das Rochleder'sche Extrakt ein festes gelbes Pulver und fast reines Alizarin ist, das in schönen rothen Krystallen mit Hinterlassung von sehr wenig Kohle sublimirt, ist das Pernod'sche Produkt in einer Flüssigkeit (Wasser mit wenig Benzin) aufgeschwemmt; es enthält 10 Prozent feste Stoffe, ebenfalls fast reines Alizarin. Abgesehen von dem flüssigen Zustand, der den Transport erschwert, ist auch dieses Produkt für den Druck vorzüglich geeignet.

In neuster Zeit hat Kopp[2]) ein ausführliches Verfahren zur Gewinnung dieser Extrakte angegeben, auf das wir hier näher eingehen wollen, da es eine vorzügliche Monographie zur rationellen Gewinnung der Krappfarbstoffe überhaupt bildet. Nachdem er die einzelnen bisher üblichen Methoden der Krapp-Extraktion: die Behandlung mit Alkohol, Holzgeist, Aceton, mit Kohlenwasserstoffen und Schwefelkohlenstoff, mit kochender Alaunlösung, mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien oder alkalisch reagirenden Salzen, wie Borax,

---

[1]) Comptes rendus, Bd. LXIV, pag. 1288. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLXXXV, pag. 304. — Deutsche Industrie-Zeitung, 1868, pag. 334.

[2]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Oktober 1867, pag. 437.

Wasserglas u. s. w. kritisch beleuchtet, gelangt er zu folgendem kombinirten Verfahren. Man behandelt in einer hölzernen, mit einem Rührer versehenen Kufe den Krapp mit dem $3\frac{1}{2}$- bis 4fachen seines Gewichtes starker Schwefligsäurelösung, der man ein $\frac{1}{4}$ Prozent Schwefelsäure zusetzt. Um Verlust zu vermeiden, tritt das Wasser von unten in die Kufe, und der Krapp wird allmälig eingetragen. Man läßt zwölf bis achtzehn Stunden, nach denen der Geruch nach schwefliger Säure noch bemerkbar sein muß, ruhig stehen, öffnet dann den Abflußhahn und läßt abtropfen, während man in Flanellsäcken die festen Theile zurückhält. Die Lösung (a) enthält den größten Theil des Krappzuckers; ihre Verarbeitung wird weiter unten angegeben. Die rückständige Masse wird in Säcken unter der hydraulischen Presse heftig ausgepreßt, dann in einer Reihe von Kufen mit dem 4- bis 5fachen Gewicht schwachem und lauem Schwefligsäurewasser einer methodischen Auslaugung unterworfen. Zu jeder Kufe ist je ein Hahn für Schwefligsäurelösung und für Wasser vorhanden.

Die Kufe Nr. I enthält Krapp, der an Wasser nichts mehr abgiebt; Nr. II ist fast erschöpft; bei Nr. III ist dies weniger der Fall u. s. w.; Nr. VI endlich ist mit eben ausgepreßtem Krapp beschickt. Man giebt bei dieser Methode nur $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{15}$ zuletzt sogar nur $\frac{1}{20}$ Schwefligsäurelösung zum warmen Wasser. Die Extraktionsflüssigkeit wird von einer Kufe in die andere gepumpt, und da in den aufeinander folgenden Kufen auch die Temperatur um je 10° (von 40° bis 90°) gesteigert wird, so erhält man bei diesem Verfahren nur konzentrirte, heiße, stark mit Farbstoffen beladene Flüssigkeiten, die um so schöneres Purpurin und grünes Alizarin liefern, als sie von Zucker, Gummi und gelben Extraktivstoffen durch die vorhergehende Behandlung befreit sind.

Die auf 35° bis 40° erkalteten Flüssigkeiten versetzt man mit $3\frac{1}{2}$ bis 4 Prozent Schwefelsäure, wodurch Purpurin gefällt wird, und erwärmt sie dann zum Kochen, um das grüne Alizarin zu fällen.

Die sauren Mutterlaugen werden, wie gleich gezeigt wird, weiter verarbeitet. — Der mit schwefligsaurem Wasser erschöpfte Krapprückstand wird noch einmal in einem Auslaugeapparat von vier hölzernen oder eisenblechernen Kufen mit Wasser, das 1 bis $1\frac{1}{2}$ Prozent Soda enthält, zuerst bei 50° bis 60°, zuletzt beim Siedepunkt behandelt. Das Alkali wird durch schließliches Kochen mit Wasser entfernt, und wenn der Krapp keinen Farbstoff mehr abgiebt, wird er mit den sauren Mutterlaugen des grünen Alizarins gekocht, um ihn in schwaches Garancin zu verwandeln, das man wieder mit Soda bis zur endlichen Erschöpfung behandeln kann. Auch die alkalische Lösung wird

mit diesen Mutterlaugen gemischt, bis die Reaktion sauer geworden ist. Die Kohlensäureentwicklung reißt einen Theil des nun ausgeschiedenen Farbstoffes an die Oberfläche, von wo er mit einem Schaumlöffel abgehoben werden kann; ein anderer Theil setzt sich bei häufigem Umrühren ab und wird nach dem Erkalten gewonnen, enthält aber noch große Mengen fremder harziger, fetter und färbender Substanzen. Getrocknet hat er ein gelbbraunes Ansehen und verhält sich beim Färben wie ein extraktarkes Garancin, welches sehr lebhafte und ziemlich ächte Farben liefert. Für die unten folgende weitere Besprechung sei dies Produkt mit c bezeichnet.

Aus der bei der ersten Behandlung des Krapps gewonnenen zuckerhaltigen Flüssigkeit, die stets auf Alkohol verarbeitet wird, scheidet man durch Zusatz von ½ bis ¼ Prozent Schwefelsäure und Erwärmen auf 60° bis 70° reines Purpurin ab, dekantirt von diesem und läßt, um die Gährung hervorrufen zu können, welche von der schwefligen Säure verhindert wird, die Lösung strahlförmig von oben nach unten über durchlöcherte Holzplatten herabfallen, indem man einen starken Luftstrom in entgegengesetzter Richtung wirken läßt. Ein Theil der schwefligen Säure verflüchtigt sich, der Rest wird oxydirt (die letzten Spuren könnten auch durch Chlorkalk, Braunstein oder Chamäleon entfernt werden). Das 18° bis 20° warme am Boden ankommende Liquidum wird mit Hefe in Gährung versetzt, und nach Beendigung derselben der Alkohol abdestillirt. Nach Zusatz von 3 Prozent Schwefelsäure zum flüssigen Rückstande wird mehrere Stunden gekocht und dadurch das noch grüne Alizarin abgeschieden.

Um nun aus dem in den vorhergehenden Operationen erhaltenen grünen Alizarin ein druckgerechtes Extrakt, vorzüglich für Violet geeignet, zu gewinnen, wird das grüne Alizarin zuerst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure gewaschen, diese entfernt und bei 60° bis 80° getrocknet. In einem Verdrängungsapparat, der die heiße kondensirte Flüssigkeit auf das grüne Alizarin zurückfließen läßt, zieht man es nun mit den bei 150° bis 200° siedenden Theilen des Erdöls, Solaröls u. s. w. aus. Die gelbe Flüssigkeit, nachdem sie gelbes Alizarin abgesetzt, bleibt mit Farbstoff gesättigt, den man ihr durch Schütteln mit einer Alkalilösung entzieht und durch eine Säure fällt. Man erhält so reines druckgerechtes, mit dem gelben identisches Alizarin, während das angewendete Erdöl immer wieder für die folgenden Arbeiten verwendet werden kann.

Für die weitere Verarbeitung des pektösen Extraktes (c) giebt Kopp folgende Vorschrift. Man mischt dasselbe in einer mit

Dampfschlange versehenen Kufe mit seinem 10 bis 15fachen Gewicht einer Lösung von schwefelsaurem Aluminium, die 4° bis 6° B. stark ist und 4 bis 8 Prozent freie Säure enthält, und erhitzt zum Kochen, welches man 20 bis 25 Minuten lang andauern läßt, bedeckt und läßt 15 bis 20 Minuten absetzen. Die Flüssigkeit muß man durch Hähne, die in verschiedener Höhe angebracht sind, allmälig ablassen. Der Rückstand wird ausgepreßt; aus der orangefarbenen Lösung setzt sich beim Erkalten der Farbstoff gut ab; da er aber noch zu viel Thonerde enthält, um zu jeder Verwendung geeignet zu sein, so entzieht man ihm diese durch einstündiges Kochen mit dem 10 bis 15fachen Gewicht 8prozentiger Schwefelsäure und erhält so ein zum Druck von Roth, Rosa und Braun vorzüglich geeignetes Extrakt.

Das Rationelle dieses Verfahrens beruht darauf, daß man alle werthvollen Theile des Krapps vollständig und in völliger Reinheit gewinnt, daß man zum Druck diejenigen Farbstoffe, welche mit einem jeden Mordant die beste Nüance liefern, auswählen kann, und daß man endlich das Purpurin, welches in der Krappfärberei einen schädlichen Einfluß ausübt, in einer Form darstellt, die ihm eine werthvolle Verwendung in der Seidenfärberei sichert. So scheinen für den direkten Druck mit Krappfarbstoffen die günstigsten Aussichten eröffnet zu sein. Dennoch stehen ihm noch einige Schwierigkeiten im Wege, wie z. B. der bisherige hohe Preis der Extrakte (Pernod verkauft das zehnprozentige mit 24 bis 25 Francs das Kilo), die aber gewiß in nicht zu ferner Zukunft gehoben werden dürften. Schon hat die Société industrielle in Mühlhausen vorgeschlagen und den Versuch begonnen, die Krappindustrie nach Algier zu verpflanzen, wo ihr der Boden durchaus günstig sein soll und wegen seines geringen Preises das Rohprodukt bedeutend billiger zu machen verspricht. Erfüllen sich die gehegten Erwartungen, so dürfte selbst die eigentliche Färberei von diesen reinen Farbstoffen Nutzen ziehen.

Ueber die Verwendung des Krapp-Extraktes für den Zeugdruck werden wir weiter unten, in dem Abschnitt über Anwendung der Krappfarbstoffe, nähere Mittheilungen machen.

Vierte Gruppe.

Methoden, die auf der Flüchtigkeit des Alizarins beruhen.[1]) — Camille Koechlin hat zuerst darauf aufmerksam

[1]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLIII, pag. 428. — Polytechnisches Centralblatt, 1859, pag. 371. — Verhandlungen des niederöstreichischen Gewerbevereins, 1859, pag. 371. — Bulletins de la Société d'encouragement, 1859, pag. 405. — Répertoire de chimie appliquée, Bd. I, pag. 43, 1859.

gemacht, daß es möglich sei, das Alizarin auf dem Wege der Sublimation direkt aus dem Krapp darzustellen.

Die Flüchtigkeit dieses Körpers ist indessen zu gering, und der Wärmegrad, bei dem er sublimirt, liegt dem, bei welchem die Zersetzung eintritt, zu nahe, als daß es möglich wäre, das Alizarin durch einfaches Erhitzen des Krapps oder der Krappblumen darzustellen. Außerdem ist es offenbar, daß viele vegetabilische Bestandtheile gleichzeitig zerstört werden und die sich hierbei bildenden empyreumatischen Produkte die geringe Menge des ausgeschiedenen Farbstoffes verunreinigen würden. Andererseits wissen wir jedoch, daß ein Gas- oder Dampfstrom, z. B. von Wasserdampf, die Verflüchtigung des Alizarins begünstigt und gleichzeitig gestattet, dieselbe bei niedrigerer Temperatur vorzunehmen; ferner bietet sich hierbei noch der Vortheil, daß die Dämpfe des Alizarins fortwährend der zersetzend wirkenden Kraft der Hitze entzogen werden.

Von diesen Grundsätzen ausgehend, haben Koechlin und nach ihm E. Kopp es versucht, das Alizarin fabrikmäßig darzustellen.

Der von Koechlin konstruirte Apparat kann nur zu Versuchen im Laboratorium dienen und war nur dazu bestimmt, die Aufmerksamkeit der Fabrikanten auf eine neue Methode, Krappextrakte darzustellen, hinzulenken. Der zerkleinerte oder gemahlene Krapp oder das Garancin wurde in eine Röhre gebracht, welche man durch ein Oelbad auf 250° erhitzte; auf der einen Seite trat ein Strom von Wasserdampf ein, während die Alizarindämpfe auf der andern heraustraten und sich in einem abgekühlten Ballon verdichteten. Schlumberger hat bei einem derartigen Versuch aus 100 Gramm Krapp nur 0,67 Gramm Extrakt erhalten.

Der von Kopp konstruirte Apparat, von welchem wir unten eine Zeichnung geben, hat den Zweck, das Alizarin fabrikmäßig darzustellen. Man läßt überhitzten Wasserdampf durch und um Garancin in nußgroßen Stücken streichen.

A ist der Dampfkessel. — b Ableitungsrohr für den Wasserdampf. — B ist der Ofen, um den Dampf zu überhitzen, welcher durch das Rohr d eintritt. — e ist ein mit einem Hahn h versehenes Rohr zum Ausströmen des überhitzten Dampfes. — E ist ein sphärisches eisernes Gefäß, das durch eine mit Löchern versehene Scheidewand (in der Zeichnung durch Punkte angedeutet) in zwei Abtheilungen getheilt ist. Es wird hierdurch eine innige Mischung des überhitzten mit dem gewöhnlichen Wasserdampf erzielt, welcher aus dem Kessel A, wenn der Hahn g etwas geöffnet ist, durch die Röhre b entweicht; — i ist ein Thermometer, um die Temperatur des Dampfes zu beob-

achten. — CC ist ein Kupfercylinder, welcher das trockne zwischen zwei Siebboden liegende Garancin in nußgroßen Stücken enthält;

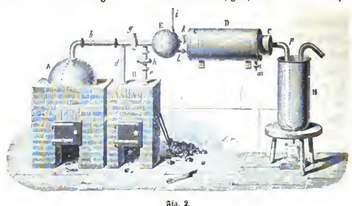


Fig. 2.

dieser Cylinder kommunizirt mit der Kugel E durch die mit einem Hahn versehene Röhre k. — D ist ein zweiter, den Cylinder CC konzentrisch umgebender Cylinder, welcher ebenfalls durch die mit einem Hahn versehene Röhre l mit dem Raume E in Verbindung steht und dazu dient, den Dampf um den inneren Cylinder zirkuliren zu lassen; der überschüssige Dampf entweicht durch die Röhre m. — H ist der Kondensationsapparat, in welchen die Destillationsprodukte durch die Röhre p aus dem Cylinder C abziehen.

Der zum Ueberhitzen des Wasserdampfes bestimmte Ofen wird auf 360° erhitzt, und in den äußeren Cylinder D läßt man Dampf von 180° eintreten. Sobald der innere Cylinder und das Garancin diese Temperatur angenommen haben, öffnet man den Hahn k und läßt überhitzten Wasserdampf in den inneren Cylinder eintreten; man steigert die Temperatur des Dampfes nach und nach auf 200°, 220°, 230° und gegen das Ende der Operation sogar bis auf 240°. Das Alizarin beginnt bei ungefähr 200° zu sublimiren und wird durch den Wasserdampf als orangegelbes Gas fortgerissen, das sich in der Kühlvorrichtung als ein Pulver von derselben Farbe kondensirt. Ist die Destillation beendet, so sammelt man diesen Staub auf einem Filter; das erhaltene Kondensationswasser kann in der Färberei benutzt werden.

Krapp-Lacke.

Krapp-Lacke nennt man die unlöslichen und gefärbten Verbindungen, welche die rothen Farbstoffe des Krapps mit Metalloxyden

bilden. Diejenigen von diesen Verbindungen, die sich hauptsächlich durch die Schönheit ihrer Farben auszeichnen, werden in der Oel- und Leimmalerei, in der Aquarell- und Miniaturmalerei und zum Färben von künstlichen Blumen verwendet; auch auf den Geweben lassen sie sich, wie Ultramarin oder irgend ein anderes unlösliches Pulver, mit Albumin und den plastischen Bindemitteln befestigen, und ebenso lassen sie sich in einem geeigneten Lösungsmittel, das durch Erhitzen verflüchtigt wird, wie z. B. Essigsäure, auflösen und mit dieser Lösung kann man alsdann drucken und erhält so nach dem Dämpfen eine wirkliche topische Färberei.

Nur die Thonerde-Lacke (Verbindungen des Alizarins und Purpurins mit Thonerde) sind wirklich in Gebrauch. Sie besitzen eine mehr oder weniger dunkle Rosafarbe mit einem bläulichen Reflex; es ist sehr schwierig, dunkle und nach dem Trocknen wirklich rothe Thonerdelacke zu erhalten. Sie sind ebenso ächt wie die mit dem Krapp dargestellten Nüancen, und gerade diese Eigenschaft macht sie den Konsumenten sehr empfehlenswerth.

Die Mehrzahl der zur Darstellung von Lacken veröffentlichten Vorschriften basirt auf der Anwendung einer Lösung des Farbstoffes in Alaun, welche durch kohlensaures Natrium gefällt wird. Derartige Lösungen erhält man, wenn man mit Wasser ausgewaschenen Krapp mit einer Alaunlösung kochen läßt und filtrirt. Colomb[1]) in Wesserling bedient sich des braunen pektinhaltigen Niederschlages, der durch Sättigung der Natronlauge, mit welcher er mit Wasser ausgewaschenen Krapp auslaugt, durch verdünnte Salpetersäure entsteht. Zur Auflösung desselben verwendet er 12 Liter Wasser und 2,5 Kilogramm Alaun, erhitzt 10 Minuten lang mit Dampf zum Kochen und fällt mit 900 Gramm krystallisirtem Sodasalz, welche in 5,5 Liter Wasser aufgelöst sind.

Die von Persoz vorgeschlagenen Methoden sind vortheilhafter:

Man wäscht Krapp mit Wasser aus, das schwefelsaures Natrium enthält, läßt zwanzig Minuten lang mit der 10fachen Menge Alaunlösung (10 Th. Alaun, 100 Th. Wasser) kochen, filtrirt und läßt auf 35° bis 40° erkalten. Die rothe Flüssigkeit kann auf zweierlei Weise behandelt werden. 1) Man sättigt sie vorsichtig mit kohlensaurem Natrium ($\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ der angewendeten Menge Alaun), so daß sich ein basisches Salz bildet, welches in Lösung bleibt. Erhitzt man hierauf bis zum Kochen, so entsteht ein Niederschlag von basisch ($\frac{1}{3}$) schwefel-

[1]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LXXIII, pag. 47.

saurem Aluminium, welcher mit dem ganzen Farbstoffgehalt des Bades verbunden ist. Der Niederschlag ist nicht gelatinös, sondern setzt sich schnell ab und kann mit Leichtigkeit filtrirt werden; hierauf wird er gut ausgewaschen und getrocknet. Er löst sich in Essigsäure vollkommen auf. — 2) Man fügt zu der Lösung eine hinreichende Menge von essigsaurem Blei (78 Th. essigsaures Blei auf 100 Th. Alaun), wodurch schwefelsaures Blei abgeschieden wird. Man filtrirt und erhitzt die rothe Flüssigkeit zum Kochen; in diesem Falle erhält man gleichfalls einen rothgefärbten Niederschlag von basisch schwefelsaurem Aluminium. Der so dargestellte Lack ist von vorzüglicher Reinheit und weit intensiver, als der mit kohlensaurem Natrium dargestellte. — An Stelle des Krapps könnte man vortheilhafter die jetzt fabrizirten konzentrirteren Produkte und besonders das käufliche Purpurin benutzen, von welchem man bis jetzt noch keine Anwendung in der Färberei gemacht hat.

Es giebt noch eine große Menge von Vorschlägen zur Darstellung von Lacken, welche theilweise auch praktisch versucht worden sind.

Man könnte den Farbstoff in einer kleinen Menge eines Alkalis auflösen und die Flüssigkeit mit Aluminiumhydroxyd vermischen oder den Farbstoff in Natriumaluminat auflösen und mit Salmiak oder einer schwachen Säure versetzen, wodurch die Thonerde in Verbindung mit dem Farbstoff niedergeschlagen wird. — Es läßt sich auch ein Lack darstellen, wenn man gallertartige Thonerde in eine Lösung des Farbstoffes bringt.

Man hat den Versuch gemacht, auch einen zum Zeugdruck geeigneten Eisenlack darzustellen, ohne jedoch einen wirklichen Erfolg zu erzielen.

Unterschiede der Krappsorten.

Die verschiedenen Krappsorten können in Folge einer Menge von äußeren Umständen, wie Alter, Gattung, Klima, Beschaffenheit des Bodens, auf dem sie gebaut, Kultur, Zubereitung und der mehr oder weniger guten Aufbewahrung, sowol in ihrer qualitativen wie quantitativen Zusammensetzung sehr bedeutende Unterschiede zeigen. Wir wollen hier nur die Verschiedenheiten ins Auge fassen, welche sich in der Praxis durch die Aechtheit und Intensität der Farbtöne offenbaren und die von den Verschiedenheiten in der Zusammensetzung herrühren, wie dies aus den Arbeiten von D. Koechlin-Schouch, Persoz und namentlich aus den trefflichen und mit großer Ausdauer ausgeführten Untersuchungen Schlumberger's hervorgeht.

1) **Einfluß der Kultur, des Bodens und des Klimas.** — Wir richten unser Augenmerk hauptsächlich auf zwei in ihren färbenden Eigenschaften ganz verschiedene Krappsorten, nämlich: den Avignoner Paludkrapp und den Elsasser Krapp, deren abweichendes Verhalten wir näher darlegen wollen.

Die Krappsorten anderer Länder stehen zu der einen oder der anderen in näherer Beziehung oder nehmen eine Zwischenstellung ein.

Färbt man mit Thonerde und Eisenoxyd mordancirte Proben mit Elsasser und Avignoner Krapp, ohne weiteren Zusatz, so bemerkt man beim Verlassen des Bades hinsichtlich der Farbe und der Intensität keine großen Unterschiede. Durch Passiren in kochender Seife werden die mit Elsasser Krapp gefärbten Stoffe heller und trüber als die andern; legt man sie hierauf bei schönem Wetter auf die Wiese, so werden sie täglich matter und blasser, so daß nach einer viertägigen Exposition und einer zweiten Passage durch Seife von den Mordants für Roth nur noch eine schwach orangerothe Farbe und von den für Violet nur ein schmutziges Grau zurückbleibt; das Lila ist fast gänzlich zerstört. Bei den mit Avignoner Krapp dargestellten Farben zeigt sich das Gegentheil; sie nehmen mehr Lebhaftigkeit und Glanz an. Das Schwarz aus Elsasser Krapp ist die einzige Farbe, welche ebenso gut und sogar noch etwas besser widersteht als das mit Avignoner Krapp dargestellte. Dasselbe Resultat erlangt man bedeutend schneller, wenn man die Stoffe, anstatt sie auf die Wiese auszulegen, durch eine schwache und verdünnte Lösung von salpetersalzsaurem Zinn oder auch verdünnte Salpetersäure nimmt; auch hierbei treten dieselben Verschiedenheiten auf. Schlumberger hat diese Thatsache durch Versuche mit vielen im Elsaß und bei Avignon gewonnenen Produkten festgestellt.

Fügt man, anstatt reinen Elsasser Krapp zu verwenden, etwas Kreide zu der Farbflotte ($\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{5}$ Th. Kreide vom Gewichte des angewendeten Krapps), so erhält man Farben, die sich von den durch Avignoner Krapp mit oder ohne Zusatz von Kreide dargestellten gar nicht unterscheiden. Nimmt man nur $\frac{1}{50}$ Kreide, so sind die Nüancen ebenso dunkel, aber weniger schön als wie bei $\frac{1}{5}$. Die dazwischenliegenden Mengen machen die Nüancen um so schöner, je größer die Menge derselben ist. Statt Kreide kann man auch $\frac{1}{75}$ Kalk, $\frac{1}{60}$ kohlensaures Natrium oder Kalium oder auch $\frac{1}{80}$ kaustisches Kaliumhydroxyd anwenden.

Der vortheilhafte Einfluß der Kreide in der Krappfärberei ist zuerst von Haußmann beobachtet worden; er erwies hierdurch der

Industrie einen ungeheuren Dienst zu einer Zeit, wo der Elsasser Krapp noch nicht durch den Avignoner Krapp verdrängt war.

Diese beiden Eigenthümlichkeiten, Unbeständigkeit der mit reinem Elsasser Krapp erzeugten Farben und die Verbesserung derselben durch Kreide, werden leicht erklärlich, wenn man die Analysen der Aschenbestandtheile beider Produkte vergleicht.

	Avignoner Krapp.	Elsasser Krapp.
Totalgewicht der Asche von 100 Theilen	10,00 bis 11,35	7,02 bis 9,09
Löslicher Theil (besteht hauptsächlich aus Chloralkalien, kohlensauren und schwefelsauren Alkalien)	4,00	4,02
Kohlensaures Calcium	3,06	0,08
Phosphorsaures Calcium mit etwas Thonerde	0,08	1,33
Kieselsäure	0,09	0,66

Das kohlensaure Calcium in der Asche des Avignoner Krapps ist wenigstens theilweise schon vorher in dem Krapppulver enthalten und bildet sich nicht erst beim Einäschern der organischen Calciumsalze. Dieser Krapp zeigt keine saure Reaktion; seine Farbe ist etwas violet, beim Kochen mit Wasser entwickelt sich Kohlensäure, und bei Zusatz von Essigsäure findet sofort Aufbrausen statt. Beim Elsasser Krapp, der eine hellgelbe Farbe hat und sauer reagirt (von einer organischen Säure), erfolgt kein Aufbrausen; es ist also kein natürliches kohlensaures Calcium schon von vornherein darin vorhanden; letzteres Salz ist aber nothwendig, wenn man ächte Nüancen erhalten will.

Die Frage, ob das kohlensaure Calcium einzig und allein die Aufgabe hat, die freien Säuren zu sättigen, oder ob seine Anwesenheit noch anderweitig nöthig ist, werden wir später zu erledigen suchen.

Der Elsasser Krapp enthält mehr schleimige, zuckerartige und bittere Stoffe und mehr Purpurin als der Avignoner. Er giebt seine Farbstoffe an Wasser bei einer niedrigeren Temperatur ab.

Das Vorhandensein von kohlensaurem Calcium in den Krappwurzeln hängt offenbar von der Beschaffenheit des Bodens ab, wovon man sich leicht durch Vergleichung der Analysen der Bodenarten im Elsaß und im Paluddistrikt überführen kann, die wir oben angegeben haben.

Man konnte demnach die Vermuthung hegen, daß, wenn man den Elsasser Boden mit mergelhaltigem Kalkstein zweckmäßig versetzt,

es gelingen würde, ein dem Avignoner Krapp gleiches Produkt zu erzielen. Um diese Ansicht zu bestätigen, pflanzte man im März 1834 in dem botanischen Garten der Société industrielle Elsasser und Avignoner Krappschößlinge: 1) in einem mit 50 bis 80 Prozent Blanc de Troyes und $\frac{1}{5}$ seines Volumens Dünger präparirten Erdreich, 2) in Avignoner Erde, 3) in nicht kalkhaltiger Elsasser Erde. Alle in kalkhaltigem Boden gezogenen und im November desselben Jahres geernteten Produkte gaben beim Färben Resultate, welche hinsichtlich ihrer Aechtheit mit denen von gutem Paludkrapp verglichen werden konnten. Die beobachteten Unterschiede rührten vom Alter her; die in nicht kalkhaltiger Erde gezogenen Proben verhielten sich völlig wie Elsasser Krapp. Hieraus ergiebt sich, daß das Klima keinen merklichen Einfluß auf die Assimilation der Kreide hat, wenigstens nicht im ersten Jahr; sie ist aber um so größer, je kräftiger und älter die Wurzeln sind.

Die beobachteten Verschiedenheiten bestehen hauptsächlich in der Aechtheit der Farben. Eine Vergleichung der Intensität zwischen den verschiedenen Sorten, indem man die nutzbare Quantität Farbstoff und die absolute Menge des letzteren abmißt, ist nur schwierig anzustellen. Nach den Versuchen von Schlumberger kann ein und dieselbe Gattung Schwankungen von 60 Prozent im Färbevermögen zeigen, während man bei den besseren Sorten der verschiedenen Gattungen fast keine Differenz findet. Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß die guten Krappsorten aus dem Elsaß, aus Zeeland, Belgien, Avignon u. s. w. ein äquivalentes Färbevermögen besitzen. Dieser Faktor hängt von einer Menge von Nebenumständen ab, wie Klima, Länge der Zeit, welche die Wurzel in der Erde bleibt, Schwankungen der Witterungsverhältnisse während des Wuchses, von der Art und Weise, die Wurzeln zu trocknen, so wie von der Sorgfalt, welche auf ihre Zerkleinerung und ihre Aufbewahrung verwendet wurde.

Hinsichtlich der Aechtheit der Nüancen, die vom Vorhandensein oder von der Abwesenheit von Kalk in der Wurzel und im Terrain abhängt, ist der Zeeländische und der Belgische Krapp dem Elsasser vollständig gleich; dasselbe gilt von den Schlesischen und Rheinischen Produkten und bis zu einem gewissen Grade auch vom Avignoner rosenrothen Krapp, der in sandigem Boden angebaut wird. Die Krappsorten des Kaspischen Meeres, welche in den Derbent-Distrikten gezogen werden, haben nach den Analysen von Petzhold einen gleichen oder geringeren Kalkgehalt wie der Elsasser. Der Krapp aus der Levante gehört zu dem Avignoner Typus.

Das Alter der Wurzel hat auf die Quantität des rothen Farbstoffes und die Aechtheit der Farben bedeutenden Einfluß. Gegen Ende des dritten Jahres muß die Wurzel geerntet werden. Im ersten und zweiten Jahre sind die gelben und fahlen Farbstoffe weit reichlicher als im dritten, während die rothen Bestandtheile in geringerer Menge vorhanden sind. Diese von den Landwirthen allgemein angenommene und auch von Koechlin ausgesprochene Meinung ist indeß nach den in Mühlhausen angestellten Versuchen nicht richtig, wenigstens insofern sie sich auf Erzeugnisse eines nicht kalkhaltigen Bodens bezieht.[1]) Im botanischen Garten der Société industrielle wurde einige Jahre lang Krapp angebaut, indem man die alten Wurzeln in der Erde ließ und in jedem Frühjahr neue Sprößlinge pflanzte. Man erntete dann mit einem Male alle verschieden alten Elsasser und Avignoner Wurzeln und fand, daß die Wurzeln, welche nur ein Jahr in der Erde waren — nämlich die im März gepflanzten und im November geernteten — fast ebenso reich an Farbstoff waren, wie die zwei-, drei- und selbst fünfjährigen. Die Wurzeln der Elsasser Spezies gaben etwas dunklere Farben als die Avignoner. Auf Zusatz von Kreide waren die Nüancen ebenso ächt. Die jungen Schößlinge der Avignoner Spezies gaben ebenso dunkle Farben wie die alten Wurzeln; sie erfordern nur etwas mehr Kreide.

Bei den in kalkhaltigem Boden gezogenen Krappsorten ist das Resultat nicht dasselbe; denn die Assimilation des Kalkes ist um so größer, je kräftiger und älter die Wurzeln sind. Ebenso ist es erwiesen, daß der Paludkrapp kalkhaltiger ist und lebhaftere Farben giebt, wenn er drei Jahre in der Erde bleibt, statt nur anderthalb Jahre, und daß diese Wurzeln vortheilhafter sind als die sechs Monate alten.

In Deutschland verwendet man unter dem Namen Röthe oder Färberröthe eine geringere Gattung Krapp, welche aus Wurzeln besteht, die vor ihrer Reife geerntet sind. Sie giebt nur wenig ächte Farben und dient nur in der gewöhnlichen Färberei zu Braun und Roth.

2) Einfluß der Vermahlung des Krapps. — Der Einfluß, welchen die Darstellungsweise auf die Aechtheit und den Reichthum des Produktes — abgesehen von jedweder absichtlichen Verfälschung — ausübt, hängt von der Sorgfalt ab, welche man darauf verwendet, die verschiedenen Theile und die Wurzelfäserchen zu sondern. Einige Fabrikanten vermahlen mit der Wurzel den Theil des Stengels, welcher

---

[1]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LXX, pag. 124.

während der Kultur unter der Erde geblieben ist und wol die Farbe, nicht aber die farbegebenden Eigenschaften angenommen hat, und vermehren auf diese Weise das Gewicht des Krapps auf Kosten seiner Güte. Die Rinde giebt dreimal so viel rothen Farbstoff als der holzige Theil; sie ist bei den reifen Pflanzen dicker als bei den jungen Trieben. Im dritten Jahre beträgt ihre Dicke den dritten Theil des Radius; sie ist dunkelbraun und schwerer als die Holztheile. Die Fabrikanten suchen während der Zerkleinerung hauptsächlich die holzigen und fleischigen Theile von der Oberhaut zu scheiden Die größere oder geringere Reinheit dieser Theile oder die Verhältnisse in der Mischung des Holzes und der Rinde bilden die verschiedenen Sorten. Obwol diese aus ein und derselben Wurzel herrühren, zeigen sie außer dem größeren Farbegehalt auch verschiedene Resultate hinsichtlich der Aechtheit, da es möglich ist, daß das kohlensaure Calcium ungleich in der Wurzel vertheilt ist. So färbt der holzige Theil der Elsasser Wurzeln ächter als die fleischige Rinde.

Für gewisse feinere Artikel zieht man den mittleren Theil vor, obwol dieser weniger reich ist.

3) Einfluß des Alters des zermahlenen Krapps. — Durch lange Erfahrung ist es erwiesen, daß ein längere Zeit in Tonnen aufbewahrter Krapp zum Färben geeigneter ist als frisch dargestellter. Diese Thatsache wird bereits in der deutschen Uebersetzung von Bancroft's „Englischem Färbebuch"[1]) erwähnt. Dingler und Kurrer geben an, daß gemahlener und in gut verschlossenen Tonnen aufbewahrter Krapp sich während mehrerer Jahre in Folge einer Gährung verbessert, und daß er dadurch 2 bis 5 Prozent an Gewicht und ein Drittel an Färbekraft gewinnt. Diese Verbesserung erreicht nach den eben angeführten Chemikern nach etwa 3 bis 4 Jahren ihren Höhepunkt. Bei längerer Aufbewahrung steht die Masse allmälig ab, indem die Zersetzung von außen nach innen fortschreitet und zuletzt das Ganze in eine mehr braune als rothe, fast werthlose Masse verwandelt, die man dem Mullkrapp zuschlägt.

Direkte Versuche von Schlumberger haben diese interessanten Beobachtungen vollkommen bestätigt. Er färbte mit frischen oder grünen aus der Erde kommenden Wurzeln und einem äquivalenten Gewicht derselben Wurzeln, die nach der Ernte schnell getrocknet und gepulvert waren, und kam zu gleichartigen, sogar eher zu Gunsten der frischen Wurzeln sprechenden Resultaten. Dieselben Wurzeln wurden drei Jahre

[1]) Bd. II, pag 292.

lang in Glasflaschen, die mit einem Kork verschlossen waren, aufbewahrt und gewannen hierdurch 50 bis 60 Prozent an Farbstoff. Im Großen findet man gewöhnlich, daß 100 Kilogramm zwei Jahre lang in Tonnen aufbewahrter Krapp 120 Kilogramm desselben Krapps entsprechen, der nur zwei Monate lang aufbewahrt wurde. Krapp von mittelmäßiger Qualität, welcher zehn Jahre lang in Fässern lag, gab Resultate wie die beste Qualität. Ganz aufbewahrte Wurzeln zeigen ähnliche Erscheinungen, die Verbesserung tritt hierbei sogar schon früher ein.

Die physikalischen Veränderungen, welche der Krapp vom Augenblick der Ernte erleidet, sind in Kurzem folgende:

1) Die Farbe des Krapps wird roth, während sie ursprünglich gelb war; je nachdem dies deutlicher und rascher, oder langsamer und undeutlicher geschieht, sagt man, er „arbeitet" gut oder schlecht.

2) Pulverisirter und in guten Tonnen aufbewahrter Krapp nimmt einige Jahre lang an Gewicht zu und verliert den Gewinn, welchen er an Farbstoff erlangte, in den folgenden Jahren. Seine Farbe wird durch das Alter beständig dunkler.

3) Gewisse Krappsorten, die reich an zuckerartigen und schleimigen Stoffen sind, backen zu einer kompakten Masse zusammen, werden hart („Traubenkrapp", „garance mûre oder grappée") und schwellen so stark auf, daß sich oft die Faßböden krümmen und man genöthigt ist, den Inhalt mit dem Stemmeisen herauszuschlagen.

Die Gewichtsvermehrung bei dem in Tonnen aufbewahrten Krapp beruht auf der Eigenschaft der darin enthaltenen hygroskopischen Substanzen, Feuchtigkeit anzuziehen. In gut verschlossenen Flaschen ist diese Veränderung nicht bemerkbar; eine bei völligem Luftabschluß aufbewahrte Probe zeigte sich nach vierzehn Jahren noch vollkommen gut.

Durch den Einfluß der absorbirten Feuchtigkeit und des Sauerstoffs entsteht alsbald in der Masse eine langsame Gährung, wodurch sich die gelben Glukoside zersetzen; hieraus ist der Gewinn an Farbstoff leicht erklärlich.

Daß der Sauerstoff bei diesen Umwandlungen eine Rolle spielt, ist nicht zweifelhaft, da der gelbe Saft der Wurzel sich trübt und roth wird, wenn er der Luft ausgesetzt ist. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß die Stoffe in der lebenden Pflanze sich in einem eigenthümlichen, gewissermaßen desoxydirten Zustande befinden; die Oxydation erfolgt jedoch wahrscheinlich nicht sofort, wenn der gemahlene Krapp in die Tonnen verpackt wird. Die Hauptthätigkeit ist alsdann der eigenthümlichen Gährung zuzuschreiben, welche von der

durch die Luft modifizirten stickstoffhaltigen Substanz hervorgerufen wird, die die Kraft hat, die Glukoside zu zerlegen.

Aus der eigenthümlichen Beziehung, welche zwischen der Zusammensetzung der verschiedenen rothen Farbstoffe herrscht, läßt sich der Schluß ziehen, daß während dieser Gährung das Pseudopurpurin und das Purpurin sich durch Reduktion in Alizarin verwandeln; indessen ist diese Ansicht noch durch keinen direkten Versuch als richtig nachgewiesen.

Untersuchung des Krapps, der Krappblumen, des Garanceins, der Extrakte u. s. w.

Wie wir oben gesehen haben, können zahlreiche Umstände auf den Reichthum an Farbstoff einer Krappsorte von einem bestimmten Orte und auf die Aechtheit der Farben, welche dieselbe zu liefern im Stande ist, einen merklichen Einfluß ausüben. Außer diesen, durch örtliche Verhältnisse hervorgerufenen Verschiedenheiten sind noch zahlreiche Verfälschungen zu erwähnen, welche bei den in den Handel kommenden Produkten ausgeführt werden.

Einige gewissenlose Fabrikanten mischen dem Krapp während des Pulverisirens verschiedene Substanzen bei, die das Gewicht vermehren, ohne die Farbe zu verändern. Es ist selbstverständlich, daß dergleichen Zusätze sowol auf die Reinheit und Schönheit der Farben von schädlichem Einfluß sind, als auch den relativen Gehalt an Farbstoff vermindern. Es ist also ein dringendes Erforderniß, ein Verfahren aufzufinden, durch welches mit Leichtigkeit die Eigenschaften und der Farbreichthum einer Krappsorte oder eines seiner Derivate festgestellt werden kann. Bei der Untersuchung einer Krappsorte haben wir folgende drei Dinge nachzuweisen:

1) den Werth der Substanz für den Konsumenten, d. h. es ist die nutzbare Menge Farbstoff und die Aechtheit und Reinheit der Nüancen zu bestimmen;

2) die absolute Menge des in dem Pulver enthaltenen Farbstoffes;

3) die Anwesenheit fremder Substanzen und die Menge der zugesetzten Stoffe.

Die erste Frage ist für den Fabrikanten besonders von Interesse; sie hat durch die schönen Arbeiten von H. Schlumberger eine ebenso praktische wie vollständige Lösung gefunden; auch der zweite Punkt ist oft von Interesse, aber trotz der vielfach vorgeschlagenen Methoden noch nicht befriedigend erledigt.

Schlumberger'sches Verfahren, den nutzbaren Farbstoffgehalt einer Krappsorte und die Aechtheit der Farben zu bestimmen.

Ein mit einer bekannten und bestimmten Menge Krapp und einer gleichen Oberfläche eines mit den gewöhnlichen Beizmitteln mordancirten Zeuges (Thonerdemordant für Roth und Rosa, Eisenmordant für Schwarz und Violet, Mordant für Braun) angestellter Färbeversuch und Vergleichung des erhaltenen Resultates mit dem, welches ein guter mustergiltiger Krapp giebt, ist der einfachste und praktischste Weg zur Untersuchung von Krapp, Krappblumen, Garancin u. s. w.

Das Krappgewicht muß so gewählt sein, daß man eine Farbe erhält, die hinreichend satt ist, um den Operationen des Avivirens widerstehen zu können, die aber doch noch höher getrieben werden kann, so daß sich selbst bessere Krappsorten als die mustergiltige noch erkennen lassen.

Man nimmt zu einem Versuch gewöhnlich 25 Quadratcentimeter mit Mordants in parallelen Streifen bedruckte Stoffe (Mordants für Roth, Rosa, Schwarz und Violet, sie müssen in Kuhkoth oder Wasserglas vollkommen befestigt und gut gespült sein), 10 Gramm Krapp oder 5 Gramm Krappblumen und 1 Liter reines oder destillirtes Wasser. Bei Elsasser Krapp ist es nöthig, Kreide hinzuzusetzen; das Abwiegen des Krapps muß mindestens bis auf ein Centigramm genau ausgeführt werden. Gleichzeitig färbt man mit einem, dem zu untersuchenden Produkt gleichen Gewicht eines mustergiltigen Krapps oder Krappblumen, damit die äußeren Bedingungen dieselben sind. Der Apparat, dessen man sich bedient, besteht aus getriebenem Kupfer oder Eisen; der Deckel desselben ist mit zwei oder mehreren Oeffnungen versehen, die so groß sind, daß man Glasgefäße von 1 Liter 2 Deciliter Inhalt hineinhängen kann, in welchen das Probefärben ausgeführt wird. Diese Gefäße werden durch das Wasser des Wasserbades erhitzt, das durch Dampf oder Kohlenfeuer erwärmt wird. Man erhöht die Temperatur in 2 Stunden allmälig von 25° bis 95°; letzterer Hitzegrad muß eine halbe Stunde lang inne gehalten werden. In jedem Gefäß befindet sich eine Rührvorrichtung, mit der man alle 5 Minuten umrührt, um die Oberflächen zu erneuern und gleichmäßige Farben zu erhalten. Die Proben werden durch Löcher, welche man in die weißen Theile einschneidet, genauer bezeichnet. Beim Herausnehmen aus dem Bade werden sie gut ausgewaschen, gespült, getrocknet und in zwei Hälften zerschnitten, von welchen man die eine

aufbewahrt und die andere avivirt. Aus der ersten Probe beurtheilt man die Intensität vor dem Aviviren und die Reinheit der weißen Streifen nach dem Färben; das zweite Stück dient zur Bestimmung der Aechtheit.

Das Aviviren besteht:

1) aus einer halbstündigen Passage in einem 75° warmen Seifenbade, welche für acht Proben aus 10 Gramm halbweißer Seife und 4 Liter Wasser besteht;

2) aus einer halbstündigen Behandlung mit kochender Seifenlösung, welche ebenso wie die vorige angesetzt ist;

3) aus einem Waschen mit Wasser;

4) aus einem zehn Minuten langen Passiren in einem Bade von Zinnkomposition, welche aus 5 Gramm Seife und 5 Gramm salpetersalzsaurem Zinn auf 4 Liter Wasser besteht und auf 45° erhitzt ist; hierauf schreitet man sofort zu

5) einer halbstündigen Behandlung mit kochender Seife (10 Gramm Seife auf 4 Liter Wasser). Schließlich wäscht man aus und vergleicht die beiden Proben nach dem Trocknen.

Bei den Krappblumen hat Schäffer die Beobachtung gemacht, daß, seitdem sich der Verbrauch verallgemeinert, ihr Farbenwerth sich vermindert hat. Sehr häufig enthalten die Krappblumen noch lösliche Theile und sehr merkliche Spuren von Schwefelsäure. Bei derartigen Produkten treten natürlicherweise bei der Fabrikation sehr viele Uebelstände auf, und es ist nicht möglich, namentlich bei den violetten Farben jene Reinheit der Nüancen zu erhalten, wodurch die wirklichen, gut dargestellten Krappblumen so ausgezeichnet sind.

Die zur Nachweisung des Farbenreichthums und der Aechtheit eines Krapppräparates angestellten Versuche entsprechen nicht immer den im Großen erhaltenen Resultaten. Da die Menge des angewendeten Wassers ungefähr 8mal größer ist als bei der Stückfärberei, so wird die Einwirkung der fremden Substanzen und der Säure augenscheinlich weniger empfindlich sein. Bevor man zu den Färbeversuchen schreitet, ist es daher vor Allem nöthig, zu wissen, ob das Produkt von den löslichen Stoffen vollständig befreit ist; zu diesem Zweck schlägt Schäffer folgendes Mittel vor:

Man digerirt einige Gramm der zu untersuchenden Krappblumen mehrere Minuten lang mit Wasser und filtrirt. Die Waschwasser der Krappblumen, deren Farbengehalt und Schönheit geringer ist, sind merklich gefärbt; salpetersaures Barium giebt darin einen ziemlich

beträchtlichen Niederschlag. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure entsteht eine sehr entschieden grüne Farbe.

Bei den Krappblumen, welche ein besseres Resultat geben, sind die Waschwasser wenig gefärbt und reagiren neutral, werden durch das Bariumsalz nicht gefällt und geben mit Schwefelsäure eine schwach rosenrothe, mit Chlorwasserstoffsäure eine gelbe Farbe. Bei den Färbeversuchen ist es besser, zwei Versuche anzustellen, den einen mit ungefähr ½ Kreide, den andern ohne Kreide. Beim Krapp muß die Temperatur des Bades sich fortwährend erhöhen, ohne einmal stationär zu bleiben oder herabzusinken; eine derartige Unregelmäßigkeit ist ohne Einfluß, wenn man mit Krappblumen arbeitet.

Untersuchung der Garancine.

Man nimmt auf 25 Quadratcentimeter mordancirtes Zeug 1,6 Gramm Garancin und ⅗ Liter Wasser; man färbt anderthalb Stunden lang und steigert die Temperatur von 25° auf 90°. Nach dem Färben wäscht man aus und passirt die Probe durch heißes Wasser.

Die konzentrirteren Produkte, wie die verschiedenen Extrakte, grünes Alizarin u. s. w. können auf dieselbe Weise untersucht werden, indem man eine Gewichtsmenge nimmt, durch welche die Probe nicht vollständig gesättigt wird, was man leicht dadurch findet, daß man mehrere Male mit immer geringeren Mengen färbt und zur Vergleichung die Probe nimmt, welche die unmittelbare geringere Nüance von zwei auf einander folgenden Versuchen derselben Intensität zeigt. Es ist gut, die harzigen Extrakte mit Alkohol anzureiben, um die Auflösung und die Vertheilung des Farbstoffes im Bade zu erleichtern. Schließlich ist es nach den Beobachtungen von E. Koechlin nothwendig, um zu genauen Resultaten zu kommen, die Menge des Wassers je nach der Reichhaltigkeit und Konzentration des Produktes zu bestimmen. Im Allgemeinen muß die Quantität des zum Färben angewendeten Wassers bis zu einer gewissen Grenze um so geringer sein, je konzentrirter der Farbstoff ist. So genügen bei einem Extrakt, das ein 16 bis 20faches Färbevermögen des Krapps hat, 250 Kubikcentimeter Wasser für eine Probe von 25 Quadratcentimetern und die zum Färben passende Menge des Extraktes.

Das Verfahren von H. Schlumberger, je nach der Natur der zu untersuchenden Substanzen etwas modifizirt, gestattet nur eine Vergleichung mit einem mustergiltigen Produkt. Bildet man sich eine absteigende chromatische Skala, indem man eine Probe mit einem immer geringeren Gewichte des mustergiltigen Produktes färbt, so wird

das Resultat, welches man bei der Anwendung der normalen Menge (10 Gramm Krapp, 5 Gramm Krappblumen, 1,6 Gramm Garancin) erhält, hinsichtlich der Intensität vor und nach dem Aviviren zwischen zwei Zahlen der Skala fallen, und man kann sie dann nach diesen Zahlen bestimmen.

Wir bilden beispielsweise folgende Skala für Krappblumen

Nr. 1	5,00 Gramm
Nr. 2	4,50 "
Nr. 3	4,00 "
Nr. 4	3,50 "
Nr. 5	3,00 "
Nr. 6	2,50 .

Verwendet man zum Probefärben 5 Gramm der zu bestimmenden Krappblumen, und fällt das Resultat zwischen 2 und 3, so kann man sagen, daß 5 Gramm dieser Blumen 4 bis 4,5 Gramm Musterkrappblumen entsprechen, oder daß die Krappblumen 85 gelten, wenn man für den Typus die Zahl 100 angenommen hat.

Bestimmung der absoluten Menge des Farbstoffes.

Es würde uns zu weit führen, wenn wir alle Prozesse aufzählen wollten, die zu diesem Zweck vorgeschlagen wurden; keiner von allen beantwortet die Frage in genügender Weise; denn sie liefern bei der Gewichtsbestimmung den Farbstoff nur in unreinem Zustande und mit mehr oder weniger harzartigen Substanzen vermischt; auch erfordern sie lange und schwierige Operationen, so daß es unmöglich ist, sie in den Fabriken anzuwenden, wo stets eine große Zahl derartiger Untersuchungen auszuführen sind. Schlumberger hat eine gute, wenigstens annähernd sichere Methode vorgeschlagen; sie basirt auf der Anwendung der Essigsäure, welche schon im Jahre 1829 von einem Unbekannten zur Extraktion der Farbstoffe vorgeschlagen wurde.

Man wiegt 10 Gramm Krapp ab, bringt diese mit 500 Gramm destillirtem 30° warmen Wasser und etwas Bierhefe in eine Flasche, läßt vierundzwanzig Stunden gähren, filtrirt ab und wäscht mit Wasser aus, welches mit $\frac{1}{50}$ Essigsäure angesäuert ist. — Man kann auch die Gährung vollständig unterlassen und den Krapp nur mit essigsäurehaltigem Wasser mazeriren und waschen. Diese vorläufige Operation ist für Krappblumen nicht nöthig. — Der Rückstand wird zehn Minuten lang mit 1 Liter Essigsäure von $\frac{1}{2}$° B. gekocht; man dekantirt

nach dem Absetzen, filtrirt und behandelt abermals mit einer neuen Quantität Essigsäure. Die beiden Lösungen setzen beim Erkalten orangerothe Flocken ab; den in der Mutterlauge enthaltenen Farbstoff fällt man durch Zusatz von Chlornatrium. Der Rückstand wird auf einem kleinen tarirten Filtrum gesammelt, mit reinem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Nach diesem Verfahren erhielt Schlumberger 4,1 bis 4,2 Gramm Farbstoff auf 100 Gramm guten Avignoner, Elsasser, Holländischen oder Belgischen Krapp, während die geringeren Krappsorten einen Niederschlag von 1,9 bis 2,7 Gramm gaben. Frischer Krapp von schwachem Färbevermögen gab 3,8 bis 4,2 Gramm, d. h. ebenso viel wie guter alter Krapp, weil sich durch Kochen mit der Säure die Glukoside spalten und der frische Krapp hierdurch in denselben Zustand übergeführt wird, in welchem sich der alte befindet.

Der durch Behandlung mit Essigsäure entstehende Niederschlag, welcher den ganzen Farbstoff des Krapps enthält, wäre im Stande, durch sein Gewicht eine bestimmte, aber auch nur vergleichende Angabe zu liefern, wenn es bewiesen wäre, daß das Harz und der Farbstoff stets in demselben Mengenverhältniß vorhanden wären; in diesem Falle würde es ausreichend sein, ein für alle Mal die Menge der beiden Stoffe zu bestimmen.

Die Frage wird erst dann ihre vollständige Lösung gefunden haben, wenn man mit Genauigkeit das Alizarin, das Purpurin, das Pseudopurpurin und die gelbe im Krapp enthaltene Substanz zu bestimmen weiß. Eine derartige, an Resultaten so reiche Methode aufzufinden, bleibt noch der Zukunft überlassen.

Untersuchung des Krapps auf Verfälschungen.

Die dem Krapp in betrügerischer Absicht beigemischten fremden Substanzen können, wie beschaffen sie auch sein mögen, auf das Endresultat des Färbeversuches keinen Einfluß ausüben, wenn man, wie oben angegeben, mit Seife und Zinnkomposition avivirt. Die fremden rothen Farben, die sich auf den Mordants niederschlagen und so beim Verlassen des Bades einen großen wenngleich trüglichen Farbengehalt angeben können, widerstehen nicht, wie das Alizarin und die ihm verwandten Stoffe, den energischen Agentien des Avivirens und verschwinden vollständig, indem sie die Seifen- und Zinnkompositionsbäder färben.

Als Verfälschungsmittel sind folgende Stoffe im Krapp gefunden worden:

Mineralische Stoffe.	Pflanzliche Stoffe.	
Ziegelmehl,	Sägespäne,	Campecheholz,
gelber und rother Ocker,	Mandelschalen,	Akaju "
gelblicher Sand,	Kleie,	Sandel "
Thon,	Fichtenrinde,	Sapan "
gelbe thonartige Erde.	Galläpfel,	Brasilien "
	Sumach.	Gelb "

Selbstverständlich können gewissenlose Fabrikanten außer diesen noch viele andere Verfälschungen ausführen. Durch vollständige Einäscherung einer gewissen Menge Krapp (5 bis 10 Gramm) in einem Platintiegel und Wiegen der Asche ist man leicht im Stande, die Anwesenheit und die Menge der mineralischen Substanzen nachzuweisen; hierbei muß man jedoch gleichzeitig beachten, daß das Gewicht der normalen Krappasche zwischen 5 bis 9 Prozent beträgt. Eine qualitative Analyse giebt alsdann leicht über die Bestandtheile der Asche völligen Aufschluß.

Um fremde pulverisirte Farbhölzer zu erkennen, kann man das von Pernod[1]) in Avignon vorgeschlagene Verfahren befolgen:

Man taucht eine Minute lang ein weißes Blatt Papier in eine saure Lösung von Zinnchlorid, breitet dieses Blatt auf einen Porzellanteller oder eine Glasplatte aus und bestreut es durch ein Sieb mit dem zu untersuchenden Krapp. Nach Verlauf einer halben Stunde bemerkt man an allen den Stellen, wo fremde Holztheilchen gelegen haben, folgende Färbungen:

Brasilienholz	carmoisinrothe Punkte
Campecheholz	violette Flecke
Cuba	gelbe Flecke
Krapp	schwachgelbe Farbe.

Die zur Präparation des Papiers anzuwendende Zinnlösung erhält man, indem man 10 Theile Zinn in einer Mischung von 25 Theilen

[1]) Polytechnisches Centralblatt, 1859, pag. 508. — Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, 1859, pag. 231. — Répertoire de chimie appliquée, 1859, Bd. I, pag. 218.

Salpetersäure und 55 Theilen Chlorwasserstoffsäure löst und die so erhaltene Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser vermischt.

Um die Anwesenheit abstringirender Stoffe nachzuweisen, bedient man sich eines Papiers, das mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisen(oxydoxydul) getränkt und mit Alkohol von 87° bis 88° befeuchtet ist. Man bemerkt alsdann nach Verlauf einer Viertelstunde schwärzlich blaue Punkte, wo die Theilchen der abstringirenden Substanz gelegen haben.

Reiner Krapp giebt auf diesem Papier nur eine hellbraune Färbung.

Man kann die Untersuchung auch so ausführen, daß man Krapp heiß auszieht und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Zinnchlorid und mit dem Eisensalz untersucht.

Anwendung des Krapps und seiner Derivate.

Nur die rothen Farbstoffe, d. h. diejenigen Substanzen, welche die Thonerdemordants roth färben, gelangen in der Färberei zur Verwendung. Die gelben und fahlen Produkte spielen weiter keine andere Rolle, als daß sie diese Operationen erschweren und die Farben weniger schön machen.

Die Krapppigmente haben keine direkte Verwandtschaft zu irgend einer Faser; sie erfordern die Beihilfe von Mordants; dies sind meistens Metalloxyde, hauptsächlich Aluminiumhydroxyd, Eisenhydroxyd oder Chromhydroxyd. — Die Oxyde können auf der Faser wie jedwede andere unlösliche Substanz befestigt werden, welche fähig ist, aus dem löslichen Zustande, in welchem sie mit den Geweben zusammengebracht wird, sich unlöslich in den Poren der Faser niederzuschlagen. Das so vorbereitete Zeug wird in ein Bad getaucht, welches den Farbstoff gelöst enthält. Das Metalloxyd zieht den Farbstoff an und verbindet sich mit demselben kraft einer ihm eigenthümlichen Verwandtschaft, welche durch die Anwesenheit der Faser durchaus nicht modifizirt wird: es bildet sich ein Lack, welcher wie der Mordant selbst haftet; die Farbe desselben ist je nach der Natur des Metalloxydes verschieden: er ist rosa oder roth mit Thonerde, lila, violet oder schwarz mit Eisenoxyd, braun mit einer Mischung von beiden, so daß ein mit einem einzigen Farbstoff angesetztes Bad gleichzeitig ganz verschiedene Farben auf einem mit den verschiedenen Mordants bedruckten Zeug hervorbringen kann. — In solchem Falle dient der Mordant nicht allein zum Fixiren, sondern auch noch zum Erzeugen der Farbe und ist an

der Hervorbringung der Farbe ebenso gut betheiligt wie das Pigment selbst.

Bisweilen bringt man gleichzeitig mit dem metallischen Mordant einen modifizirten fetten Körper hinzu, um dem Lack größere Aechtheit und mehr Glanz zu geben. Dieses Verfahren wird bei der Adrianopel- oder Türkischrothfärberei angewendet.

Die Farbstoffe des Krapps werden gewöhnlich durch Färben auf dem präparirten Gewebe befestigt; es ist auch geglückt, sie durch Aufdrucken herzustellen, doch ist diese Methode bis jetzt weniger in Gebrauch.

Bei der Anwendung von Krapp und Krappblumen sind nach dem Färben noch Operationen erforderlich, um den nicht mordancirten Grund wieder weiß zu machen, der nie seine völlige Reinheit behält, und um die gelben und fahlen Substanzen zu entfernen, welche den Glanz der Nüancen beeinträchtigen.

Beim Garancin, Pinkoffin und bei der Mehrzahl der Extrakte kann man die Manipulationen des Avivirens ganz weglassen und die weiße Farbe durch einfaches Chloriren wiederherstellen. In diesem Falle sind die Farbtöne weniger glänzend als die des avivirten Krapps. Je nach dem beabsichtigten Farbeneffekt oder der Nothwendigkeit, das Aviviren zu vermeiden, bedient man sich der Krappblumen oder des Garancins. So kann man neben Catechu Garancin oder käufliches Alizarin anwenden, nicht aber Krappblumen, da letztere ein Aviviren erfordern.

Gewöhnliche Krappfärberei auf Kattun.

Die gewöhnliche Krappfärberei, mittelst welcher man rothe, rosa, lila, violette und schwarze Farben theils einzeln, theils gleichzeitig darstellen kann, besteht in folgenden Operationen:

1) Möglichst vollständiges Bleichen des Kattuns.

2) Aufdrucken der in einem passenden Lösungsmittel aufgelösten Mordants.

3) Die Befestigung der Mordants, d. h. Fällung der zu färbenden Oxyde in den Poren der Fasern.

4) Das Ausfärben oder Krappen.

5) Das Schönen, Aviviren oder Reinigen der Farben, man könnte auch sagen: Modifikation des Farbtons durch Einführung einer bestimmten Menge von einem fetten Körper und Zinnoxyd in den Farblack.

A. Das Bleichen. — Wir haben zu dem, was wir im ersten Bande hierüber gesagt haben, nur noch wenig hinzuzufügen. Das

Bleichen muß vollständig sein, um alle fremden, den Farbstoff anziehenden Substanzen zu entfernen und somit die Stellen, welche weiß bleiben sollen, von vornherein möglichst rein zu erhalten oder ihnen doch ihre frühere Frische leicht wiedergeben zu können. Hierbei gewährt besonders die Anwendung von Harzseife große Vortheile.

B. Aufdrucken und Befestigung der Mordants. — Das eigentliche Drucken zu beschreiben, ist hier nicht unsre Aufgabe, und verweisen wir deshalb auf die bezüglichen ausführlichen Fachschriften (Persoz, Traité de l'impression des tissus; von Kurrer, Die Druck- und Färbekunst), während wir hier eine genaue Darlegung der Methoden und die Prozesse zur Fixirung der Mordants geben.

Mordants für Roth und Rosa.

Bei diesen Farben dient als befestigende Basis stets das Aluminiumhydroxyd oder ein unlösliches basisches Aluminiumsalz. Damit das Oxyd seine Aufgabe vollständig erfülle, muß es möglichst innig mit der Faser vereinigt sein, so daß es mit ihr gleichsam einen einzigen Körper bildet. Man bereitet sich also eine physikalische oder chemische Auflösung desselben und imprägnirt mit dieser Lösung das Gewebe, worauf man das Hydroxyd durch ein passendes Fällungsmittel niederschlägt, das je nach der Natur des Lösungsmittels verschieden ist.

Thonerde. Das Aluminium bildet mit dem Sauerstoff eine einzige Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel

$$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\ \overset{VI}{Al_2}\end{matrix}\right\} O_6$$

entspricht.

Das sechsatomige Al_2 ersetzt also in 6 zu einem einzigen kondensirten Molekülen Wasser 6 Wasserstoff ($\overset{VI}{Al_2} = H_6$).

Das wasserfreie Aluminiumoxyd oder die Thonerde findet sich in der Natur in sehr harten prismatischen Krystallen, deren Grundform ein spitzes Rhomboeder ist, die Krystalle sind gewöhnlich Dihexaeder oder sechsseitige Prismen. Die unreinen eisenoxydhaltigen, undurchsichtigen Krystalle, die keine schöne, meist bräunliche Farben besitzen, heißen Korund; sie sind im Urgebirge eingewachsen oder kommen als Gerölle vor. Die reineren, klar blau, roth und gelb gefärbten Krystalle sind sehr geschätzte Edelsteine, bekannt unter den Namen Saphir, Rubin, orientalische Topase und Amethyste. Die Farben gehören nicht der Thonerde an (die Thonerde selbst ist farblos),

sondern rühren von kleinen Mengen fremder Metalloxyde her, vielleicht von Kobalt und Chromverbindungen.

Es ist gelungen, die krystallisirte Thonerde künstlich darzustellen. Gaudin befeuchtete Thonerde mit einer geringen Menge einer Lösung von chromsaurem Kalium, erhitzte dieselbe im Knallgasgebläse und erhielt hierdurch ein rothes Glas, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. — Ebelmen löste amorphe Thonerde in dem 3- bis 4fachen Gewicht schmelzendem Borax auf und setzte die Mischung anhaltend dem Feuer des Porzellanofens aus. Der Borax verflüchtigt sich langsam und die Thonerde bleibt krystallisirt zurück. Durch Chrom kann man auch hierbei die Farbe des Rubins erhalten.

Setzt man Borsäure den Dämpfen von Fluoraluminium aus, so bildet sich Fluorborgas, während sich krystallisirte Thonerde ausscheidet. Der als Schleif- und Polirmittel werthvolle Smirgel ist ebenfalls weiter nichts als ein krystallinisches Pulver von unreiner, Eisenoxyd und Kieselsäure enthaltender Thonerde.

Nur in dieser Form zersetzt sich die Thonerde nicht durch die Hitze, und ist nur bei sehr hohen Temperaturen (im Knallgasgebläse) schmelzbar. Sie ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich.

Eine zweite Varietät der Thonerde erhält man durch Glühen von Aluminiumhydroxyd als glänzende gummiähnliche Masse oder weißes Pulver; hat man nicht zu stark geglüht, so ist sie sehr hygroskopisch, wird beim Befeuchten mit Wasser warm und löst sich in konzentrirter Chlorwasserstoffsäure auf; ist die Hitze zu stark gewesen, z. B. im Porzellanofenfeuer, so ist die Thonerde nicht hygroskopisch, wird beim Befeuchten mit Wasser nicht warm und ist in Säuren unlöslich.

Man kann die amorphe Thonerde auch darstellen durch trockne Zersetzung des Ammoniumalauns, so wie durch Vermischen von schwefelsaurem Aluminium mit kohlensaurem Natrium, Glühen des Gemisches und Auslaugen des Rückstandes.

Aluminiumhydroxyde. — Man unterscheidet mehrere genau bestimmte Hydroxyde des Aluminiums:

Das normale Hydroxyd $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$

Das Hydroxyd $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\H_4\end{matrix}\right\}O_5 = \left.\begin{matrix}Al_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_6 - H_2O$

Das Hydroxyd $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}Al_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_6 - 2\,(H_2O)$

Von dem Hydroxyd $Al_2H_4O_5$ kennt man zwei Modifikationen, eine lösliche und eine unlösliche.

Das Hydroxyd $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\ H_6\end{matrix}\right\} O_6$ findet sich in der Natur in Krystallen, bekannt unter dem Namen **Hydrargillit** (Gibsite). Man kann es in derselben Form künstlich darstellen, wenn man eine Lösung von Aluminiumhydroxyd in Kalilauge an der Luft stehen läßt. Die Lösung zieht alsdann Kohlensäure an, und das Hydroxyd scheidet sich in weißen, an den Ecken durchscheinenden Krystallen ab.

Der gelatinöse Niederschlag, den man erhält, wenn man zu einem löslichen Aluminiumsalz Ammoniak oder kohlensaure Alkalien hinzusetzt (Kali- und Natronlauge können nicht genommen werden, da sie das Hydroxyd auflösen), hat dieselbe Zusammensetzung. In Wasser und Ammoniak ist er wenig löslich, leicht löslich in Säuren und kaustischen Alkalien. Läßt man das Hydroxyd 24 Stunden lang mit Wasser kochen, so verliert es die Fähigkeit, sich in Säuren und Alkalien zu lösen, und gleichzeitig verändert sich seine Zusammensetzung, indem es 1 Molekül Wasser verliert: **allotropisches Hydroxyd von Péan** $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\ H_4\end{matrix}\right\} O_5$.

Walter Crum hat eine sehr eigenthümliche Modifikation dieses allotropischen Hydroxyds erhalten. Um sie darzustellen, bringt man eine Lösung von saurem essigsauren Aluminium, die nur 1 Th. Aluminium auf 200 Th. Wasser enthält, in ein verschlossenes Gefäß und erhitzt dasselbe 48 Stunden lang im Wasserbade auf 100°. Alsdann ist der adstringirende Geschmack verschwunden und Essigsäure frei geworden, welche man durch fortgesetztes Erhitzen mit Wasser in einem offenen Gefäße verjagen kann. Das allotropische Hydroxyd bleibt in Lösung, und die Flüssigkeit wird beim Konzentriren gummiartig; durch Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure, so wie durch mehrere andere Säuren und durch Alkalien wird sie gallertartig koagulirt. Ein Ueberschuß dieser Reagentien löst die koagulirte Masse wieder auf, und das Hydroxyd geht wieder in die normale Modifikation über.

Graham erhält eine kolloidale lösliche Modifikation des Hydroxyds $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\ H_6\end{matrix}\right\} O_6$, indem er eine Lösung von Aluminiumhydroxyd in Chloraluminium der Dialyse unterwirft. Das neutrale Salz geht durch den Dialysator, während eine Lösung von Thonerde in reinem Wasser zurückbleibt. Eine solche Lösung koagulirt leicht beim Erhitzen oder auf Zusatz von löslichen Alkalisalzen.

Dieses lösliche Hydroxyd von Walter Crum läßt sich leicht auf Geweben fixiren und verhält sich vollständig wie ein Mordant. Das lösliche allotropische Hydroxyd besitzt nicht die Eigenschaft, die Farbstoffe anzuziehen.

Das Aluminiumhydroxyd wird ferner gefällt, aber nicht gallertartig, sondern in dichten Körnern: 1) durch Kochen einer Mischung von schwefelsaurem oder Chloraluminium und unterschwefligsaurem Natrium, wobei sich gleichzeitig unter Freiwerden von schwefliger Säure Schwefel abscheidet; 2) durch Zersetzung einer hinreichend konzentrirten alkalischen Lösung von Thonerde durch einen Strom von Kohlensäure.

Aus den alkalischen Lösungen wird das Aluminiumhydroxyd durch Säuren abgeschieden, löst sich aber wieder in überschüssiger Säure; beim Kochen mit Salmiak entweicht Ammoniak, das Hydroxyd wird abgeschieden, und es bildet sich ein Chloralkali. Bei 200° fängt das Aluminiumhydroxyd an, sich zu zersetzen, aber erst beim Glühen zerfällt es vollständig in Wasser und Thonerde.

Das gallertartige Hydroxyd hat starke Anziehungskraft für organische Farbstoffe und schlägt dieselben aus ihren Lösungen nieder; die Flüssigkeit wird farblos, wenn genug Aluminiumhydroxyd vorhanden war. Wie bereits erwähnt, nennt man diese oft sehr schönen Verbindungen Lacke.

Das Aluminiumhydroxyd verhält sich gleichzeitig wie eine Säure und eine Base, indem das Aluminium des Hydroxyds an die Stelle des Wasserstoffs in den Säuren und Alkalien tritt und Wasser sich bildet. Im ersteren Falle entstehen Aluminiumsalze, im letzteren Aluminate.

Ein anderes in der Natur vorkommendes Hydroxyd ist der Diaspor, welcher die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}\overset{\mathrm{VI}}{Al_2} \\ H_2\end{matrix}\right\} O_4$ hat. Beim Erhitzen dekrepitirt er und zerfällt zu Pulver; erst bei 450° fängt er an, sich in Wasser und Thonerde zu zerlegen.

Eigenschaften der Aluminiumsalze. — Sie sind im Allgemeinen ungefärbt und besitzen, wenn sie löslich sind, einen zusammenziehenden süßlichen Geschmack; durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelammonium werden sie nicht gefällt; Ammoniakflüssigkeit fällt Aluminiumhydroxyd, selbst wenn in der Lösung freie Säure oder Salmiak vorhanden ist, der Niederschlag ist in dem Fällungsmittel sehr wenig löslich; Schwefelammonium, kohlensaures Ammonium, kohlensaures Kalium und Natrium geben ebenfalls einen Niederschlag, der

im Ueberschuße des Fällungsmittels unlöslich ist; Kali- und Natronlauge fällen aus den Lösungen Aluminiumhydroxyd als einen weißen gelatinösen Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz leicht wieder löst; aus der Auflösung fällt Chlorammonium Aluminiumhydroxyd. Erhitzt man Thonerde, so wie die meisten Verbindungen des Aluminiums, mit salpetersaurem Kobalt befeuchtet, vor dem Löthrohre, so nimmt die Masse eine sehr schöne blaue Farbe an (Thénard's Blau).

Man kennt eine große Anzahl von Aluminiumsalzen.

1) Gesättigte Salze, bei welchen die 6 Atome Wasserstoff des Hydroxyds $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\ H_6\end{matrix}\right\} O_6$ durch 6 Atome eines einatomigen Säureradikales ersetzt sind; z. B.

$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\ (NO_2)_6\end{matrix}\right\} O$ normales salpetersaures Aluminium

oder durch 3 Atome eines zweiatomigen Säureradikales z. B.

$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\ (SO_2)_3\end{matrix}\right\} O_6$ normales schwefelsaures Aluminium

oder durch 2 Atome eines dreiatomigen Säureradikals z. B.

$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\ \overset{III}{(PO)_2}\end{matrix}\right\} O_6$ normales phosphorsaures Aluminium.

Das Sesquichloraluminium $\overset{VI}{Al_2}\,Cl_6$ kann man als ein Hydroxyd betrachten, in welchem die 6 Atome der einwerthigen Gruppe $(\overset{I}{H}O)$ durch 6 Atome Chlor ersetzt sind, wie beispielsweise das Trichlorhydrin $(\overset{III}{C_3H_5})Cl_3$ ein Glycerin $\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_3H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\} O_3$ vorstellt, in welchem 3 Atome HO durch 3 Atome Cl ersetzt ist.

2) Basische (nicht gesättigte) Salze. Es giebt auch Verbindungen, bei denen nur ein Theil des basischen Wasserstoffs durch ein Säureradikal ersetzt ist.

Dergleichen Salze sind beispielsweise folgende Sulfate:

$$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Al_2}\\ H_4\\ \overset{II}{SO_2}\end{matrix}\right\} O_6 + 6\,(H_2O); \qquad \left.\begin{matrix}\overset{VI}{(Al_2)_2}\\ H_4\\ SO_2\end{matrix}\right\} O_9 + 8\,(H_2O).$$

Aluminit — Felsöbanyit

Man begreift leicht, daß die Zahl der basischen Aluminiumsalze bei ein und derselben Säure sehr groß sein kann, und viele von diesen sind auch wirklich dargestellt. Es kommt diese Erscheinung von der Sechswerthigkeit des Aluminiums (Al_2), wie wir ja auch bei dem sechswerthigen Eisen (Ferricum, Fe_2) analoge Fälle beobachten.

Die gesättigten Salze sind im Allgemeinen löslicher als die andern; das schwefelsaure, salpetersaure, essigsaure Aluminium, die schwefelsauren Doppelsalze und das Chloraluminium lösen sich leicht auf; diese Salze sind übrigens die einzigen, welche in der Praxis verwendet werden. — Die phosphorsauren, borsauren, arsensauren und kieselsauren Salze sind unlöslich.

Materialien zur Darstellung der Aluminiumsalze. — Unter den Mineralien kommt eine ziemlich beträchtliche Menge von Aluminiumverbindungen vor, welche als Ausgangspunkt für die in der Färberei und Druckerei so kostbaren und unumgänglich nothwendigen Stoffe dienen.

Die wichtigsten sind: 1) der Alunit oder Alaunstein, eine natürliche Verbindung von Alaun (schwefelsaurem Aluminium-Kalium) mit Aluminiumhydroxyd, welcher nach der Formel

$$\left.\begin{matrix} H_{12} \\ K_2 \\ \overset{VI}{(Al_2)_3} \\ \overset{II}{(SO_2)_4} \end{matrix}\right\} O_{20} \quad \text{(Rammelsberg)}^{1)}$$

zusammengesetzt und aus dem Feldspath des Trachyts, wahrscheinlich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Wasserdampf entstanden ist. Er kommt in der Umgegend von Tolfa bei Civita vecchia vor und dient zur Darstellung des kubischen oder römischen Alauns; 2) Alaunerde (Alaunerz), eine Mischung von Thon (kieselsaurem Aluminium) mit bituminösen Theilen (Steinkohle oder Braunkohle) und fein zertheiltem Schwefelkies; sie ist sehr verbreitet und findet sich namentlich bei Freienwalde an der Oder, bei Schwemsal bei Düben in der Nähe von Leipzig, bei Muskau in der Lausitz, am Rhein, in England, in Frankreich (hauptsächlich bei Buschweiler, Bas-Rhin) u. s. w.; 3) die thonartigen Schiefer, welche sich unterhalb der Steinkohlenschichten im Süden von Lancashire finden; 4) die weit verbreiteten verschiedenen Sorten Thon (wasserhaltiges kieselsaures Aluminium), die

[1] Rammelsberg, Grundriß der unorganischen Chemie (1867), pag. 210.

durch langsame Zersetzung der feldspathhaltigen Gesteine entstehenden Kaoline; 5) das seit einigen Jahren im Süden von Frankreich in den Departements der Bouches-du-Rhône und du Var in einer Linie, welche direkt von Toulon auf Tarasson geht, abgebaute Mineral Baurit, welchen man auch in Calabrien und am Senegal findet. Es ist ein unreiner Hydrargillit und enthält nach H. Sainte-Claire Deville:

Thonerde	60 bis 75 Prozent
Eisenoxyd	12 „ 20 „
Kieselsäure	1 „ 3 „
Wasser	veränderliche Mengen,

außerdem noch Spuren von Vanadin, Chrom und vielleicht Wolfram.

Er wird direkt zur Darstellung von Natriumaluminat verwendet.

Lange Zeit war der Kaliumalaun die einzige im Handel vorkommende Aluminiumverbindung, und die Kattundrucker waren darauf angewiesen, sich die essigsauren Mordants selbst anzufertigen. Gegenwärtig werden nicht nur der Kaliumalaun, sondern auch der Ammoniumalaun, das schwefelsaure Aluminium, das Natriumaluminat, das essigsaure und holzessigsaure und sogar das salpetersaure Aluminium fabrikmäßig dargestellt.

Wir wollen alle diese verschiedenen Salze, welche für die Kattundruckindustrie von hoher Wichtigkeit sind, einzeln besprechen.

Alaune. — Mit dem Namen Alaun bezeichnete man ursprünglich eine einzige Verbindung, nämlich ein Doppelsalz, welches aus neutralem schwefelsauren Aluminium und neutralem schwefelsauren Kalium — also, wie man früher zu sagen pflegte, schwefelsaures Thonerde-Kali — mit 24 Molekülen Krystallwasser bestand. Die Formel dieser Verbindung war nach der älteren Schreibweise, (wo $O = 8{,}0$, $Al = 13{,}7$): $KO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24\,aq.$ Nach der jetzt üblichen Bezeichnung stellen wir für den Alaun folgende Formel auf:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(\overset{II}{SO_2})_3\\ \overset{VI}{(Al_2)}\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{schwefelsaures Aluminium}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}SO_2\\ K_2\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{schwefelsaures Kalium}} + 24H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(SO_2)_4\\ \overset{VI}{(Al_2)}\\ K_2\end{matrix}\right\}O_8}_{\text{Alaun}} + 24H_2O.$$

Das Salz krystallisirt in großen gut ausgebildeten, häufig auch in verzogenen, tafelartigen Oktaedern, an welchen oft noch Würfelflächen als Abstumpfung der Ecken und bisweilen auch Granatoeder-

flächen als Abstumpfung der Kanten auftreten; mitunter sind die Krystalle reguläre Würfel.

Wie man leicht sehen kann, ist man im Stande, ohne irgend etwas in der molekularen Anordnung oder der Form der Krystalle zu verändern, die beiden einwerthigen Atome Kalium durch 2 Atome des gleichfalls einwerthigen Ammoniums zu ersetzen, und wir erhalten dann folgende Formel:

$$\left.\begin{matrix}(SO_2)_4\\ \overset{VI}{(Al_2)}\\ \overset{I}{(NH_4)_2}\end{matrix}\right\} O_8 + 24H_2O$$

Das sechsatomige Aluminium kann seinerseits durch die sechsatomigen Elemente $\overset{VI}{(Fe_2)}$, $\overset{VI}{(Mn_2)}$, $\overset{VI}{(Cr_2)}$ ersetzt werden; die chemische Konstitution und die Form der Krystalle verändern sich nicht. Man hat also eine ganze Reihe von solchen isomorphen Körpern:

Kaliumalaun . . . . . $\left.\begin{matrix}(SO_2)_4\\ \overset{VI}{(Al_2)}\\ K_2\end{matrix}\right\} O_8 + 24H_2O$

Ammoniumalaun . . . $\left.\begin{matrix}(SO_2)_4\\ \overset{VI}{(Al_2)}\\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\} O_8 + 24H_2O$

Kaliumeisenalaun . . . $\left.\begin{matrix}(SO_2)_4\\ \overset{VI}{(Fe_2)}\\ K_2\end{matrix}\right\} O_8 + 24H_2O$

Ammoniumeisenalaun . . $\left.\begin{matrix}(SO_2)_4\\ \overset{VI}{(Fe_2)}\\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\} O_8 + 24H_2O$

Kaliumchromalaun,
Ammoniumchromalaun,
Kaliummanganalaun,
Ammoniummanganalaun,
Thalliumalaun.

Allen diesen Körpern giebt man den gemeinsamen Namen Alaune und unterscheidet sie nach den Metallen, welche sie enthalten.

Aluminiumalaune. — Der Kalium- und der Ammoniumalaun haben so nahe stehende Eigenschaften und sehen so vollkommen gleich aus, daß es unmöglich ist, sie durch den bloßen Anblick und ohne Analyse zu unterscheiden.

Gewöhnlicher Alaun $\left.\begin{matrix} (SO_2)_4 \\ \overset{VI}{(Al_2)} \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_8 + 24\,H_2O$. — Weißes Salz von süßem, zusammenziehendem Geschmack. Er reagirt sauer und wirkt auffallend einer Säure ähnlich, indem er verschiedene Metalle unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Sein spezifisches Gewicht ist 1,71.

Poggiale giebt folgende Löslichkeitstabelle an:

100 Theile Wasser lösen

bei 0° . . .	3,29	Theile krystallisirten Alaun
10° . . .	9,52	„ „ „
20° . . .	15,13	„ „ „
30° . . .	22,01	„ „ „
40° . . .	30,92	„ „ „
50° . . .	44,11	„ „ „
60° . . .	66,65	„ „ „
70° . . .	90,67	„ „ „
80° . . .	134,47	„ „ „
90° . . .	209,31	„ „ „
100° . . .	357,48	„ „ „

Eine konzentrirte kochende Lösung von Alaun scheidet beim Erkalten reguläre oktaedrische Krystalle ab, welche um so schöner sind, je größer die Menge der Lösung war. An der Luft verwittern sie etwas und werden in Folge dessen milchweiß und undurchsichtig. Enthält die Auflösung basisches Sulfat, so ist sie neutral, und der Alaun krystallisirt bei einer 40° oder 50° nicht übersteigenden Temperatur aus einer solchen Lösung in Würfeln. Setzt man also zu einer 40° bis 50° warmen wässrigen Auflösung von oktaedrischem Alaun tropfenweise unter beständigem Umrühren kohlensaures Kalium, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr auflöst, filtrirt alsdann und läßt krystallisiren, so erhält man Würfel. Diese Erscheinung benutzt man zur Nachahmung des sogenannten römischen Alauns. Wir bemerken hierbei, daß der kubische Alaun eisenfrei ist, da das Eisen durch den Ueberschuß von Aluminiumhydroxyd aus diesen Lösungen gefällt wird.

Beim Erhitzen beginnt das Salz bei 92° in seinem Krystallwasser zu schmelzen, bei fortgesetztem Erhitzen giebt es Wasser ab, wird zähflüssig, schäumt stark auf und verwandelt sich in eine leichte, weiße poröse Masse. (Gebrannter Alaun.) Bei noch höherer Temperatur entweicht schweflige Säure und Sauerstoff, und es bleibt ein Rückstand von Thonerde und schwefelsaurem Kalium.

Erhitzt man eine Lösung von neutralem (Aluminiumhydroxyd haltenden) Alaun bis zum Kochen, so scheidet sich eine gewisse Menge eines basischen unlöslichen Drittelsulfats ab.

Kocht man eine Alaunlösung mit gallertartigem Aluminiumhydroxyd, so entsteht ein Niederschlag eines unlöslichen krystallinischen Salzes von der Zusammensetzung des Alaunsteins:

$$\left.\begin{matrix}(SO_2)_4\\ \overset{VI}{(Al_2)_3}\\ K_2\end{matrix}\right\} O_{14} + 6\,H_2O$$

Ammoniumalaun $\left.\begin{matrix}(SO_2)_4\\ \overset{VI}{(Al_2)}\\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\} O_8 + 24\,H_2O$. — Er besitzt dieselben allgemeinen Eigenschaften wie der Kaliumalaun, nur seine Löslichkeit ist etwas größer; 100 Th. Wasser lösen bei 0° 5,22 Th., bei 50° 35,51 Th., bei 100° 421,90 Th. (Poggiale). Er unterscheidet sich von dem Kaliumalaun dadurch, daß er mit kaustischen Alkalien Ammoniak entwickelt. Beim Glühen hinterläßt er reine Thonerde.

Natriumalaun $\left.\begin{matrix}(SO_2)_4\\ \overset{VI}{(Al_2)}\\ Na_2\end{matrix}\right\} O_8 + 24H_2O$. — Er krystallisirt in leicht verwitternden Oktaedern und ist durch seine Leichtlöslichkeit ausgezeichnet: 10 Th. Wasser von 16° lösen 11 Th. Natriumalaun. Man hat ihn in der Provinz Saint-Jean am Abhang der Anden gefunden.

Schwefelsaures Aluminium. — 1) Neutrales oder gesättigtes Salz

$$\left.\begin{matrix}(SO_2)_3\\ \overset{VI}{(Al_2)}\end{matrix}\right\} O_6 + 18\,H_2O$$

Es krystallisirt in dünnen, biegsamen perlmutterglänzenden Blättchen und besitzt, wie alle Aluminiumsalze, einen süßen und herben zusammenziehenden Geschmack, reagirt sauer und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich.

Es bildet einen wesentlichen Bestandtheil des Alauns und wird in letzter Zeit im größeren Maßstabe behufs Benutzung zum Färben durch Behandeln von Thon mit mäßig starker Schwefelsäure in Flammenöfen dargestellt. Seine große Löslichkeit ist jedoch einer leichten Reinigung und namentlich einer völligen Entfernung des Eisens sehr hinderlich, weshalb man immer noch den Alaun vorzieht, dessen Alkalien bei der Anwendung nur eine passive Rolle spielen.

2) Basisch schwefelsaures Aluminium. — Man kennt mehrere basische Salze, von denen besonders zu erwähnen sind: das bibasische Sulfat $\left.\begin{matrix}(SO_2)_3\\ \overset{VI}{(Al_2)_2}\end{matrix}\right\} O_9$, das man durch Kochen einer konzentrirten Lösung von neutralem Sulfat mit gallertartigem Aluminiumhydroxyd erhält; das tribasische Sulfat $\left.\begin{matrix}(SO_2)_3\\ \overset{VI}{(Al_2)_3}\end{matrix}\right\} O_{12} + 9H_2O$, das sich auf Zusatz einer kleinen Menge Ammoniak zu neutralem Sulfat als weißer Niederschlag abscheidet.

Von anderen Salzen, die einiges Interesse für die Färberei und Druckerei haben, wollen wir noch erwähnen:

Das salpetersaure Aluminium $\left.\begin{matrix}(NO_2)_6\\ \overset{VI}{(Al_2)}\end{matrix}\right\} O_6$. — Es krystallisirt schwierig in schiefen rhombischen, sehr breiten Prismen, die in Wasser leicht löslich sind, sich auch in Alkohol lösen und an der Luft zerfließen.

Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Salpetersäure oder durch Vermischen von salpetersaurem Blei mit einer äquivalenten Menge schwefelsaurem Aluminium; es scheidet sich schwefelsaures Blei aus, während salpetersaures Aluminium gelöst zurückbleibt.

Chlorwasserstoffsaure Thonerde (wasserhaltiges Chloraluminium) $Al_2 Cl_6 + 12 H_2O$. — Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und zersetzt sich beim Kochen unter Wasserzersetzung in Chlorwasserstoffsäure und Thonerde.

Unterschwefligsaures Aluminium. — Dieses Salz zersetzt sich beim Kochen mit großer Leichtigkeit in Thonerde, Schwefel und schweflige Säure.

Essigsaures und holzessigsaures Aluminium (mit Holzessigsäure dargestellte Präparate). Die essigsauren Salze des Aluminiums sind für uns insofern von größerem Interesse, weil sie bei der Fixirung der Mordants eine bedeutende Rolle spielen. Die einzigen wesentlichen Anhaltspunkte sind in der sehr bedeutenden Arbeit von Walter Crum gegeben.

Fügt man zu einer konzentrirten Lösung des normalen schwefelsauren Aluminiums $\left.\begin{matrix}(SO_2)_3\\ \overset{VI}{(Al)_2}\end{matrix}\right\} O_6$ eine Lösung von essigsaurem Blei $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\ Pb\end{matrix}\right\} O_2$, so entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Blei,

und die Flüssigkeit enthält essigsaures Aluminium, das sich nach der Gleichung gebildet hat:

$$\left.\begin{matrix}(SO_2)_3 \\ \overset{VI}{(Al_2)}\end{matrix}\right\} O_6 + 3 \left\{\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2 \\ \overset{II}{Pb}\end{matrix}\right\} O_2\right\} = \left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_6 \\ \overset{VI}{(Al_2)}\end{matrix}\right\} O_6$$

$$+ 3 \left\{\left.\begin{matrix}\overset{II}{SO_2} \\ \overset{II}{Pb}\end{matrix}\right\} O_2\right\}$$

Die Flüssigkeit enthält noch schwefelsaures Blei in Lösung, das man durch aufeinanderfolgendes Einleiten von Schwefelwasserstoff und Zusatz von essigsaurem Barium entfernt. Das Salz zeigt einen sehr entschiedenen Geruch nach freier Essigsäure, als wenn nur ein Theil der Essigsäure sich mit dem Aluminium verbunden hätte. Gießt man eine kleine Quantität der Lösung in einer dünnen Schicht auf eine Glas- oder Porzellanplatte und verdunstet sie bei einer Temperatur von 37° jedoch mit der Vorsicht, daß man stets mit einem Spatel umrührt, so trocknet sie zu einer gummiartigen Masse ein, die in Wasser vollkommen löslich ist, und diese Lösung zeigt nicht mehr den Essigsäuregeruch.

Die Zusammensetzung dieses letzteren Präparates entspricht der Formel:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_4 \\ \overset{VI}{(Al_2)} \\ H_2\end{matrix}\right\} O_6 + 8H_2O$$

Walter Crum nannte es lösliches Biacetat. Hiernach ist die Existenz der gesättigten essigsauren Verbindung noch nicht vollständig bewiesen, und man kann es ebenso als eine Mischung des vorhergehenden Biacetats mit freier Essigsäure betrachten. — Man erhält dasselbe sogenannte gesättigte Biacetat, wenn man gallertartige Thonerde in kochender überschüssiger Essigsäure auflöst.

Die stärksten Lösungen des gesättigten essigsauren Salzes, welche man durch doppelte Zersetzung erhalten kann, enthalten ungefähr 5 Prozent Thonerde. Läßt man eine derartige Lösung oder eine solche, welche man durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Essigsäure erhält, mehrere Tage lang bei einer Temperatur von 15° bis 20° ruhig stehen, so scheidet sich an den Wandungen des Gefäßes eine Kruste ab, welche an Dicke zunimmt und nach dem Trocknen harte, wie Porzellan aussehende Platten bildet.

Die Zusammensetzung dieses Niederschlages kann man durch die Formel ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{VI}}{(Al_2)}\\(C_2H_3O)_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_6 + 4H_2O \text{ (Tessier) oder } + 5H_2O \text{ (Walter Crum).}$$

Es ist das unlösliche Biacetat mit 5 Molekülen Wasser von Walter Crum.

Außerdem erhält man noch ein unlösliches Biacetat von der Formel

$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{VI}}{(Al_2)}\\(C_2H_3O)_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_6 + 3H_2O$$

in Gestalt eines lebhaft glänzenden krystallinischen Niederschlages, wenn man eine konzentrirte Lösung von gesättigtem essigsauren Aluminium erhitzt. Der Niederschlag sammelt sich am Boden des Gefäßes als weißes schweres Pulver; er bildet sich um so schneller, je höher die Temperatur ist (bei einer Temperatur von 37° in wenigen Tagen, bei 60° in zwei bis drei Stunden, beim Kochen in wenigen Augenblicken). Die überstehende Flüssigkeit enthält fast keine Thonerde mehr. Das Salz ist in kaltem und warmem Wasser und in Essigsäure unlöslich. Digerirt man 1 Theil davon anderthalb Stunden lang mit 200. Th. kochendem Wasser, so löst es sich unter Bildung von Aluminiumbiacetat, Essigsäure und löslichem Hydroxyd; in Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ist es unter Abscheidung von Essigsäure löslich. Eine Auflösung von schwefelsaurem Aluminium wirkt ebenfalls darauf ein.

Die durch doppelte Zersetzung erhaltenen Auflösungen von essigsaurem Aluminium, welche weniger als 3 Prozent Thonerde enthalten, werden, wenn sie frisch bereitet sind, durch Kochen nicht gefällt; sie erlangen jedoch diese Eigenschaft nach Verlauf mehrerer Wochen, wenn sie anfangen, eine Quantität freier Essigsäure zu enthalten, welche der einer Lösung von gesättigtem essigsauren Aluminium von 4 Prozent gleich ist. Von der sehr interessanten Eigenschaft dieses Salzes, eine lösliche Modifikation des Aluminiumhydroxyds zu liefern, ist schon oben die Rede gewesen.

Versetzt man Lösungen von essigsaurem Aluminium mit fremden Salzen, wie schwefelsaures Natrium, Kalium, Ammonium, Magnesium, Chlornatrium oder Alaun, so trüben sie sich beim Erwärmen weit leichter als die Lösungen von reinem essigsauren Aluminium; schon

bei einer unter 100° liegenden Temperatur bilden sich Niederschläge eines basischen Salzes, während gleichzeitig Essigsäure frei wird. Der Niederschlag löst sich beim Erkalten wieder auf, wenn man die frei gewordene Essigsäure nicht durch zu langes Erhitzen ausgetrieben hat.

Der aus Alaun und essigsaurem Blei dargestellte Mordant für Roth verhält sich wie eine Mischung von essigsaurem Aluminium und einem schwefelsauren Alkali, weshalb er sich durch die Hitze besser zersetzt als das reine essigsaure Aluminium, das ein längeres Kochen und einen gewissen Konzentrationsgrad erfordert.

Natriumaluminat. — Seitdem die Bauxitlager im südlichen Frankreich (Departements Bouches du Rhône und du Var) entdeckt sind und im Großen abgebaut werden, hat das Natriumaluminat große Wichtigkeit in der Industrie erlangt. Dieses Salz wurde früher in den Fabriken selbst, in welchen es gebraucht wurde, durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge zu gallertartigem gefällten Aluminiumhydroxyd in Lösung erhalten und seine Anwendung war ziemlich beschränkt.

Gegenwärtig stellt man das Natriumaluminat fabrikmäßig dar. Das Mineral wird mit einer passenden Quantität von möglichst reinem Sodasalz vermengt und das Gemisch in Flammenöfen bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt. Von Zeit zu Zeit nimmt man Proben aus dem Ofen; die Operation ist dann beendet, wenn die zusammengesinterte Masse auf Zusatz von Säuren nicht mehr aufbraust. Man krückt die Schmelze aus dem Ofen und laugt das Natriumaluminat aus. Die Auslaugung geschieht auf einem eigenthümlich konstruirten Filtrum, welches so eingerichtet ist, daß man unterhalb der zu filtrirenden Masse einen luftleeren Raum erzeugen kann; der angewendete Dampf wird gleichzeitig benutzt, das zum Auslaugen bestimmte Wasser zu erhitzen und dieses auch mit Kraft durch die ganze Masse hindurchzusaugen, indem er durch Kondensation unterhalb des Filtrums den luftleeren Raum hervorbringt.

Um das Natriumaluminat in fester Form darzustellen, wird die Lösung zur Trockne verdampft.

Das Produkt bildet ein zusammengeballtes Pulver von weißer schwach grünlicher Farbe, welche von Spuren von Vanadin herrührt. Es fühlt sich trocken an, ist feuerbeständig und bei den höchsten Temperaturen des Flammenofens nicht schmelzbar; erhitzt man es sehr lange Zeit, so verflüchtigen sich nur die als Verunreinigungen darin enthaltenen Sulfate und Chlorüre. In kaltem wie in heißem Wasser ist es sehr leicht löslich. Lösungen, die nicht stärker als 10° bis 12° B.

sind, bleiben sehr lange Zeit klar; stärker konzentrirt (35° bis 40° B.) geben sie einen dichten und körnigen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. In der überstehenden Flüssigkeit ist ein basisches Natriumaluminat mit freiem Natriumhydroxyd enthalten, welches, wie das kaustische Natriumhydroxyd, sehr hygroskopisch, zerfließlich und schmelzbar ist.

Kohlensäure bewirkt in den Lösungen von Natriumaluminat einen leicht auszuwaschenden Niederschlag von Aluminiumhydroxyd, der indessen eine gewisse Menge des Alkalikarbonats sehr energisch zurückhält.

Auch durch zweifach kohlensaures Natrium, durch Ammoniumsalze (kohlensaures Ammonium, Chlorammonium u. s. w.), ferner durch alle organischen und anorganischen Säuren wird Aluminiumhydroxyd gefällt, wenn man von dem letzteren so viel hinzusetzt, daß das Alkali gesättigt wird.

Alle Salze, aus denen man mit Natronlauge die entsprechende Base abscheiden kann, geben Niederschläge, welche aus einer Verbindung des Aluminiumhydroxyds mit dieser Base bestehen.

Fällt man aus dem Natriumaluminat das Aluminiumhydroxyd durch eine so große Menge Chlorwasserstoffsäure, daß das Natrium gesättigt ist, so ist das Hydroxyd in Essigsäure leicht löslich. Mit Hilfe dieses Salzes kann man sich also leicht ein sehr reines und eisenfreies essigsaures Aluminium darstellen.

Die Bildung des Natriumaluminats aus dem Aluminiumhydroxyd und dem Natriumhydroxyd kann man sich folgendermaßen vorstellen:

$$2\left\{\begin{matrix}\overset{VI}{(Al_2)}\\ H_6\end{matrix}\right\}O_6\Bigg\} + 6\left\{\begin{matrix}Na\\ H\end{matrix}\right\}O\Bigg\} = \left.\begin{matrix}\overset{VI}{(Al_2)_2}\\ Na_6\end{matrix}\right\}O_9,\quad 9H_2O.$$

Die Formel $Na_6(Al_2)_2O_9$ ist also ein Aluminiumhydroxyd $H_6(Al_2)_2O_9$, wo H durch Na ersetzt ist, und müßte also der Theorie nach enthalten:

Natron	47,69
Thonerde	52,31
	100

Das im Handel vorkommende Produkt enthält:

Natron	43,0
Thonerde	48,0
Schwefelsaures Natrium und Chlornatrium, welches von den Verunreinigungen des angewendeten Sodasalzes herrühren	9,0
	100

Anstatt das Mineral mit kohlensaurem Natrium zu kalziniren, kann man es auch mit einer Mischung von Kohle und schwefelsaurem Natrium erhitzen.

Fabrikation des schwefelsauren Aluminiums und seiner Doppelsalze.

Römischer Alaun. — Diese Abart des Alauns wird aus dem Alaunstein dargestellt. Das Mineral wird in Kalköfen oder ähnlichen Oefen bei nicht zu hoher Temperatur gebrannt, darauf in Haufen oder gemauerten Bassins unter fortwährendem Feuchthalten mehrere Monate lang der Verwitterung ausgesetzt, bis der hierdurch entstehende Brei stark nach Alaun schmeckt, hierauf mit Wasser ausgelaugt und nach dem Klären in die Wachsgefäße gebracht, worin er in regulären Würfeln krystallisirt, welche vollkommen eisenfrei sind. Diese große Reinheit, welche den römischen Alaun so sehr ausgezeichnet, kommt daher, daß die Auflösung etwas basisch ist und hierdurch das Eisen abgeschieden wird. Wir haben oben gesehen, daß man den römischen Alaun jetzt in derselben Reinheit künstlich darstellt, wenn man eine Lösung von gewöhnlichem Alaun so lange mit kohlensaurem Natrium versetzt, bis der anfänglich sich bildende Niederschlag beim Umrühren sich nicht mehr auflöst.

Die Theorie dieses Prozesses ist leicht verständlich, wenn man sich an die Zusammensetzung des Alaunsteins erinnert (basisches schwefelsaures Aluminium mit schwefelsaurem Kalium). Man nimmt an, daß durch das vorsichtige Brennen das mit dem schwefelsauren Aluminium verbundene Aluminiumhydroxyd sich in Thonerde verwandelt; Wasser löst aus ungebranntem Alaunstein nichts auf.

Der größte Theil des in Deutschland und Frankreich fabrizirten Alauns wird aus Alaunerde oder aus Alaunschiefer dargestellt; es ist dies ein von Schwefelkies durchsetzter, stark kohlehaltiger Thonschiefer. Um den Schwefelkies zu oxydiren, läßt man die Alaunerde an der Luft liegen, wodurch die Temperatur sehr oft so hoch steigt, daß sich die Kohle entzündet; den Alaunschiefer röstet man, wodurch er sich ebenfalls in schwefelsaures Eisen und schwefelsaures Aluminium verwandelt. Die ausgelaugte Masse enthält häufig so viel schwefelsaures Eisen, daß man sie konzentrirt und den Vitriol auskrystallisiren läßt. Die eisenhaltige Mutterlauge von schwefelsaurem Aluminium wird nach dem Klären in den Rohlaugensümpfen gehörig konzentrirt und mit schwefelsaurem Kalium oder Ammonium versetzt, wodurch sich der Alaun in kleinen feinen Krystallkörnern — das

sogenannte Alaunmehl — abscheidet. Letzteres wird gut ausgewaschen und in den Wachsfässern, welche auseinander genommen werden können, zweimal umkrystallisirt.

Durch direkte Behandlung der Thonerdeschiefer mit Schwefelsäure ist es Spence gelungen, die Ausbeute an Alaun beträchtlich zu vermehren; früher lieferten 60 Tonnen des Minerals nur 1 Tonne Alaun, während nach dieser neuen Methode 3 bis 4 Tonnen Mineral 1 Tonne Alaun geben. Spence wendet die unterhalb der Steinkohlenschichten im Süden von Lancashire liegenden Schiefer an. Ihre Farbe ist schwarz. Man schüttet das Gestein in 4 bis 5 Fuß hohen Haufen an und röstet diese langsam bei einer der Rothglühhitze nahe liegenden Temperatur, um den Schiefer zu zerlegen und die Thonerde in Schwefelsäure löslich zu machen. Nach 10 Tagen wird der porös und zerreiblich gewordene Schiefer mit Schwefelsäure von 1,35 spezifischem Gewicht 36 bis 48 Stunden lang bei 100° digerirt. Man erhitzt die Gefäße von unten und leitet aus einem Kessel, welcher die bei der Leuchtgasfabrikation gewonnenen Wasser enthält, Ammoniakdämpfe hinein. Ist ein Ueberschuß von Säure vorhanden, so kann man das Alkali gleichzeitig hinzusetzen. Die kochende Flüssigkeit läßt man in Cisternen laufen und dort unter fortwährendem Umrühren erkalten. Das niederfallende Alaunmehl wäscht man mit den bei der Reinigung erhaltenen Mutterlaugen aus, löst es in Wasser auf, welches durch einen Dampfstrom erhitzt wird, und läßt die Lösung, nachdem sie sich in einem Bleireservoir geklärt hat, in Gefäße ab, welche leicht auseinander genommen werden können. Der Alaun krystallisirt in einer kompakten, 1 Fuß dicken Masse von der Gestalt des Krystallisirbottichs; die Mutterlauge wird in die Kessel zurückgebracht.

Die Fabrikation des Ammoniumalauns hat fast vollständig die des Kaliumalauns verdrängt, weil das Ammoniumsalz wohlfeiler als das Kaliumsalz ist. Das Alkalisulfat dient übrigens nur zur Erleichterung der Krystallisation.

Kalzinirt man Kaolin und behandelt ihn mit Schwefelsäure, so erhält man leicht ein sehr reines und eisenfreies schwefelsaures Aluminium. Unter dem Namen tourteaux d'alun (alum-cake) kommt eine Mischung von schwefelsaurem Aluminium mit der Kieselsäure in den Handel, welche von dem zur Darstellung verwendeten kieselsauren Aluminium herrührt. Zur Darstellung dieses Präparates wird feuerfester, möglichst kalk- und eisenfreier Thon in einem Flammenofen geglüht, dann durch vertikale Mühlsteine zerrieben, gesiebt und mit 45 Prozent Schwefelsäure von 45° B. vermengt; das Gemisch wird

in einem steinernen, überwölbten Behälter bis auf 70° erwärmt, durch Ausscheiden der Kieselsäure wird die Masse immer dickflüssiger, worauf man sie in quadratische Tafeln absticht, in welchen sie erstarrt und sehr hart wird. Es ist eine Mischung von schwefelsaurem Aluminium mit 8 Molekülen Wasser und der dabei frei gewordenen Kieselsäure.

Den Thonerde-Alaun (alumine alun) erhält man durch Behandlung des Alaunsteins mit Schwefelsäure. Er ist eine Mischung von Kaliumalaun und schwefelsaurem Aluminium. Die Ausbeute aus dem Alaunstein betrug bei dem früheren Verfahren 50 Prozent, während sie bei dem jetzigen auf 100 bis 120 Prozent gestiegen ist.

Fixirung des Aluminiumhydroxyds.

Es giebt sehr viele Mittel, das Aluminiumhydroxyd auf den Geweben zu befestigen; die Natur der Faser ist indeß von wesentlichem Einfluß auf die Leichtigkeit, mit welcher die Fixirung erfolgt, und der Fabrikant wird selbstverständlich dasjenige Mittel wählen, welches bei der einfachsten Handhabung die besten Resultate liefert; in jedem Fall aber muß das Aluminiumhydroxyd gelöst mit der Faser zusammengebracht und, nachdem das Zeug die Lösung aufgenommen, in den Poren durch ein geeignetes Mittel gefällt werden; es ist indessen noch nicht ausreichend, das Aluminiumhydroxyd zu fällen, sondern die Base muß auch in dem geeigneten Molekularzustand sein, um beim Färben schöne Nüancen zu geben. So bemerkt man sehr merkliche Unterschiede bei Geweben, die in einer und derselben Krappflotte gefärbt, aber nach verschiedenen Methoden mordancirt wurden. Diese Unterschiede können entweder durch den größeren oder geringeren Aggregatszustand des Metalloxyds oder durch seine Lagerung in den Poren der Faser bedingt sein.

Bei der mikroskopischen Untersuchung von Schnitten von Baumwollenfäden, welche auf die gewöhnliche Weise (mit essigsaurem Aluminium) oder mit Chloraluminium mordancirt waren, hat Walter Crum eigenthümliche Erscheinungen beobachtet, welche die Verschiedenheiten in der Nüance beim Färben erklären. Im ersteren Falle ist der gefärbte Lack hauptsächlich in dem centralen Kanal der Faser angehäuft; im letzteren ist er oberflächlicher und in der peripherischen Schicht abgelagert.

Das Aluminiumhydroxyd kann in Lösung erhalten werden: 1) als gesättigtes Salz, 2) als basisches Salz, 3) in den löslichen Modifikationen, 4) in Verbindung mit Alkalien.

Gesättigte Salze. — Einige von diesen Salzen können mit der Faser — wir sprechen hier hauptsächlich von der Baumwolle — zusammengebracht werden, ohne daß die geringste Zersetzung eintritt, mag die Einwirkung längere oder kürzere Zeit andauern und bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen erfolgen. Ein einfaches Auswaschen mit Wasser genügt, um alles auf der Faser zurückgebliebene Salz zu entfernen. Derartige Salze sind das salpetersaure und schwefelsaure Aluminium und der Alaun. Will man diese Verbindungen beim Mordanciren anwenden, so ist es nothwendig, das Zeug nachher noch durch ein Bad zu nehmen, wodurch die Abscheidung des Hydroxyds oder wenigstens einer unlöslichen basischen Verbindung bedingt wird.

Andere Aluminiumsalze zersetzen sich durch feuchte Wärme, indem sie das ganze Aluminium oder nur einen Theil desselben als Hydroxyd oder als basisches Salz an die Faser abgeben, während die Säure frei und durch Erhitzen aus dem Gewebe in Gasform verflüchtigt wird (Chloraluminium, essigsaures, unterschwefligsaures Aluminium). Bei derartigen Verbindungen wird der Mordant schon durch Aufdrucken der Lösung und Exposition in eine feuchte und warme Atmosphäre vollkommen befestigt. Dieses Resultat ist weniger Folge einer Zerlegung der Bestandtheile als vielmehr der Mitwirkung des Wassers, welches zur Bildung der Säure und des Aluminiumhydroxyds nothwendig ist. Es findet hier eine wirkliche Verseifung im weitesten chemischen Sinne statt.

Basische Salze. — Die ungesättigten oder basischen Aluminiumsalze geben ihren Ueberschuß von Aluminiumhydroxyd ziemlich leicht an die Faser ab und verwandeln sich in gesättigte Salze. Dieser Vorgang kann durch die feuchte Wärme in der Lösung eines solchen Salzes bewirkt werden, hauptsächlich aber wird er begünstigt durch die Anziehung der Poren der Gewebsfaser, und in dieser Hinsicht verweisen wir auf das Kapitel über die Fixirung der Farben.

Alkalialuminate. Das Aluminiumhydroxyd wird aus alkalischen Lösungen durch Säuren oder die oben erwähnten Salze ausgefällt. Ein mit einer Lösung von Natriumaluminat bedruckter Stoff wird also mordancirt: 1) durch einfaches Hängen an der Luft; in diesem Falle bewirkt die Kohlensäure der Luft die Abscheidung des Hydroxyds, indem sich das Alkali in kohlensaures Alkali verwandelt; 2) durch Behandeln mit einer so schwachen Säure, daß sich die abgeschiedene freie Base nicht wieder auflösen kann; 3) durch Passiren durch eine Auflösung von Salmiak. Da das Aluminiumhydroxyd

keine beständige Verbindung mit dem Ammoniak bildet, so verflüchtigt sich letzteres; 4) durch Eintauchen in eine Metallsalzlösung, dessen Metall mit der Thonerde ein unlösliches Aluminat bildet. Z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\text{VI}}{(Al_2)}\\ Na_6\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Natrium-aluminat}} + 3\underbrace{\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\ \overset{\text{II}}{Zn}\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsaures Zink}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\text{VI}}{(Al_2)}\\ \overset{\text{II}}{Zn_3}\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Zinkaluminat}} + 6\underbrace{\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\ Na\end{matrix}\right\}O}_{\text{Essigsaures Natrium}}$$

Seit der Vervollkommnung der Kattundruckerei hat die Darstellung der Rothbeizen viele Veränderungen und Verbesserungen erfahren. Wir wollen nicht alle Entwicklungsphasen dieses Industriezweiges besprechen, sondern nur seinen jetzigen Zustand näher betrachten. Viele Fabrikanten benutzen Alaun und essigsaures oder holzessigsaures Blei als die hauptsächlichsten Elemente zur Darstellung der Beizen; andere ersetzen den Alaun vortheilhaft durch schwefelsaures Aluminium, wenn letzteres eisenfrei ist, indem — wie bereits angeführt — das Alkali im Alaun keine wichtige Rolle spielt. Vom rein theoretischen Standpunkte betrachtet, möchte es ganz einfach genügend erscheinen, die beiden Salze in solchen Verhältnissen mit einander zu mischen, daß die ganze Menge Schwefelsäure des neutralen schwefelsauren Aluminiums, welches doch der wesentlichste Bestandtheil des Alauns ist, als schwefelsaures Blei niedergeschlagen wird. Es würden alsdann noch in der Flüssigkeit gesättigtes schwefelsaures Aluminium, und wenn man Alaun angewendet hat, schwefelsaures Kalium oder Ammonium zurückbleiben. Augenscheinlich wäre es gar nicht vortheilhaft, die Menge des essigsauren Bleis zu vergrößern und hierdurch das schwefelsaure Alkali des Alauns in das essigsaure Salz zu verwandeln. Diese Ansicht wurde von Sébille-Auger vertreten. Nach ihm ist es nothwendig, um bei dem Mordanciren die ganze Menge des angewendeten Alauns zu benutzen, 100 Th. Alaun durch 125 Th. krystallisirtes essigsaures Blei zu fällen.

Die in der Praxis sich ergebenden Resultate und namentlich die Untersuchungen von Koechlin-Schonch stimmen jedoch mit dieser Berechnung nicht überein. Es wurden nämlich verschiedene Mengen von essigsaurem Blei mit demselben Gewicht Alaun und derselben Quantität Wasser angesetzt und die damit mordancirten Proben gefärbt. Man erhielt gleiche Farbentöne, wenn die Menge des essigsauren Bleis 75 bis 125 Th. auf 100 Th. Alaun betrug; wendete man weniger als 75 Th. an, so wurden die Farben schwächer. Behielt man

die Menge des essigsauren Bleis und Wassers bei und veränderte nur die Alaunmenge, so ergab sich, daß man den stärksten Mordant erhielt, wenn man auf 4 Th. Alaun 3 Th. essigsaures Blei anwendete. Die oben ausgesprochene Theorie erfordert 5 Th. essigsaures Blei auf 3 Th. Alaun.

Aus diesen Beobachtungen, die auch für das schwefelsaure Aluminium, selbstverständlich aber bei andern Verhältnissen gelten, läßt sich mit völliger Sicherheit schließen, daß es nicht nothwendig ist, bei der doppelten Zersetzung den vollständigen Sättigungspunkt zu erreichen, und daß man noch ganz gut eine gewisse Menge Schwefelsäure in der Flüssigkeit lassen kann, ohne die Wirkung des Mordants zu beeinträchtigen.

Was der aus 125 Th. Alaun und höchstens 75 Th. essigsaurem Blei dargestellte Mordant der Kattundrucker enthält, können wir nach dem heutigen Standpunkt der Wissenschaften nicht mit Genauigkeit angeben; man kann nur behaupten, daß sich die beiden vorhandenen Säuren in die Base proportional ihrer Menge theilen. Nehmen wir den einfachsten Fall an, daß ein Mordant mit schwefelsaurem Aluminium dargestellt sei, so wird er nach der Abscheidung des schwefelsauren Bleis basisch schwefelsaures Aluminium in veränderlicher Menge (je nach der größeren oder geringeren Menge der nicht gefällten Schwefelsäure), basisch essigsaures Aluminium und freie Essigsäure enthalten, durch welche die beiden basischen Salze aufgelöst bleiben. Wird diese Flüssigkeit aufgedruckt, so entweicht die flüchtige Essigsäure, die basischen Salze scheiden sich ab und werden so auf dem Gewebe befestigt. Hieraus ergiebt sich, daß die Menge der unlöslichen Aluminiumverbindungen, welche nach dem heißen Trocknen zurückbleibt, bei den verschiedenen Mengen des angewendeten essigsauren Bleis stets dieselbe ist.

Ein direkter Versuch von Koechlin-Schouch beweist übrigens, daß das basisch schwefelsaure Aluminium $\left.\begin{matrix} \overset{\text{VI}}{(Al_2)} \\ SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$ die Rolle eines ganz vortrefflichen Mordants spielt. Er stellte dieses Salz dar, indem er eine Lösung von Alaun mit Kali behandelte, dann die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzte und den Niederschlag nach dem Abspülen mit heißem Wasser in konzentrirter Essigsäure löste. Die Lösung wurde aufgedruckt und das Gewebe an einen feuchten, warmen Ort gebracht. Es kann hierbei nur ein basisches schwefelsaures Aluminium zurückbleiben; denn in welcher Weise auch die Schwefelsäure und die Essig-

säure in der Flüssigkeit mit dem Aluminiumhydroxyd verbunden sind, so wird doch stets nach dem Trocknen die leichter flüchtige Essigsäure vollständig entfernt sein. Deshalb giebt ein so präparirtes und im Kuhkothbad behandeltes Gewebe beim Färben sehr gute Resultate.

Man kann also annehmen, daß bei dem gewöhnlichen Mordant nach dem Drucken und Fixiren im heißen Raume eine Quantität basisch schwefelsaures Aluminium zurückbleibt, welches die ganze Menge Schwefelsäure des neutralen schwefelsauren Aluminiums — mit Ausnahme der Quantität, die nicht als schwefelsaures Blei gefällt ist — und außerdem eine gewisse Menge von Aluminiumhydroxyd oder basisch essigsaurem Aluminium enthält, das sich durch Zersetzung des essigsauren Salzes durch die Wärme gebildet hat.

Wendet man genau 100 Th. Alaun und 75 Th. essigsaures Blei an, so deplacirt man fast zwei Drittel der Schwefelsäure des schwefelsauren Aluminiums. Die Lösung stellt also in der That eine Flüssigkeit dar, welche durch Auflösen von 1 Molekül basisch schwefelsaurem

Aluminium $\left.\begin{matrix} \overset{\mathrm{VI}}{(Al_2)} \\ \overset{\mathrm{II}}{SO_2} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$ in 2 Molekülen Essigsäure dargestellt ist. Der nach dem Hängen in der heißen Kammer zurückbleibende Rückstand wird also ein basisches schwefelsaures Aluminium sein.

Diese Betrachtungen, welche den Vorgang beim Mordanciren verdeutlichen, stehen übrigens der Anwendung des reinen essigsauren Aluminiums gar nicht entgegen; sie beweisen nur, daß das basisch schwefelsaure Aluminium, das schwefelsaure Natrium, Kalium und Ammonium oder die essigsauren Alkalien bis zu einem gewissen Punkte hinzugefügt werden können, ohne die Eigenschaften desselben zu beeinträchtigen.

Bei der Fabrikation der Mordants ist es ein Haupterforderniß, möglichst reinen und namentlich eisenfreien Alaun anzuwenden. Früher war der römische Alaun der geschätzteste, gegenwärtig verwendet man gereinigten Alaun in mäßig großen Krystallen; man kann übrigens noch etwas Alkali hinzufügen, um das Präparat zu neutralisiren und es hierdurch in der Zusammensetzung dem römischen Alaun zu nähern. Der Kaliumalaun giebt keine andren Resultate als der Ammoniumalaun.

Das Bleisalz muß weiß und krystallisirt sein; es wird gewöhnlich mit Holzessig dargestellt. Bei Rosafarben kann man das essigsaure Blei nicht gut durch das holzessigsaure ersetzen, weil durch das letztere die Farben, die eine große Reinheit und Zartheit erfordern, nicht klar

ausfallen würden. Der Alaun und das essigsaure Blei werden abgewogen, ersterer zerstoßen, in ein tiefes Gefäß gethan und mit der erforderlichen Menge heißem Wasser übergossen; nach der Auflösung setzt man oft ein Zehntel seines Gewichtes krystallisirtes Sodasalz hinzu, um den Säureüberschuß zu sättigen, und giebt hierauf das essigsaure Blei hinein; da dieses Salz sich mit großer Leichtigkeit auflöst, so findet die Reaktion sofort statt. Man muß eine Stunde lang umrühren.

Wenn man ein Alkali hinzusetzt, so ist es selbstverständlich nicht gleichgiltig, ob man dies erst am Ende der Operation thut, oder ob man es mit der Auflösung des Alauns vermischt. Im letzteren Falle bezweckt man durch Sättigung der überschüssigen Schwefelsäure eine Ersparniß an essigsaurem Blei, wodurch man einen an essigsaurem Aluminium reicheren Mordant erhält; im ersteren Falle sättigt man nur den Ueberschuß von Essigsäure. Diese Methode ist nur dann mit Nutzen anzuwenden, wenn man einen neutralen oder hygroskopischen Mordant haben will, da das essigsaure Kalium mit großer Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Koechlin-Schouch hat folgende drei Rezepte für die Rothbeize angegeben:

Starker Mordant Nr. 1.

100 Maß Wasser (wovon 20 Maß Holzabkochung zum Blenden; 1 Maß = $3\frac{3}{4}$ Pfund altes Gewicht),
150 Pfund Alaun,
15 = krystallisirtes Sodasalz,
150 = essigsaures Blei.

Mordant Nr. 2.

100 Maß Wasser (von denen 20 Maß Holzabkochung),
100 Pfund Alaun,
10 = krystallisirtes Sodasalz,
75 = essigsaures Blei.

Mordant Nr. 3.

100 Maß Wasser (wovon 20 Maß Farbholzdekokt),
75 Pfund Alaun,
7,5 = krystallisirtes Sodasalz,
50 = essigsaures Blei.

Diese Vorschriften datiren aus dem Jahre 1828. —

Einige neuere Rezepte sind folgende:

Starker Mordant.

11 Kilogramm Alaun,
8,25 " holzessigsaures Blei,
32 Liter kochendes Wasser.

Mordant $\frac{5}{4}$.

625 Gramm Alaun,
450 " holzessigsaures Blei,
2 Liter kochendes Wasser.

	a.	b.
Alaun	16 Kilogramm,	8
Holzessigsaures Blei . . .	12 "	8,50
Kochendes Wasser . . .	62 "	60
Limaextrakt von 20° . . .	2 "	3 bis 4.

c.

10 Kilogramm Alaun,
10 " essigsaures Blei,
20 Liter Wasser.

Rother Mordant für Garancin von 11° B.

25 Kilogramm Alaun,
19 " holzessigsaures Blei,
80 Liter Wasser.

Starker Mordant von 11° B.

2,5 Kilogramm Alaun,
2 " holzessigsaures Blei,
6,3 Liter Wasser.

Mordant für Garancinroth.

Alaun	16,08	Kilogramm
Holzessigsaures Blei	12,08	"
Wasser	40,16	"

Nach den Versuchen von D. Koechlin ist der Mordant Nr. 2 stark genug, um mit fast allen Farbstoffen die intensivsten Farbtöne hervorzubringen, welche sie bei völliger Sättigung zu geben im Stande sind.

Statt sich nur einen einzigen Normalmordant zu halten und daraus sämmtliche Farbentöne in der Weise darzustellen, daß man ihn je nach der gewünschten Nüance mehr oder weniger mit Wasser verdünnt, ziehen es die Fabrikanten vor, mehrere Mordants von verschiedenem spezifischen Gewicht und verschiedenem Gehalt an Alaun und essigsaurem Blei darzustellen, je nach dem Artikel, für welchen sie bestimmt sind. Der Hauptgrund, welcher sich dem ersteren Verfahren entgegenstellt, ist der, daß sich ein starker Mordant nicht so lange hält als einer von mittlerer Dichtigkeit; auch setzen alle Mordants beim Aufbewahren selbst in verschlossenen Flaschen schließlich mehr oder weniger basisch essigsaures Aluminium ab, und der Niederschlag löst sich nicht merklich in Essigsäure auf. Deshalb ist es besser, nie zu große Mengen auf einmal darzustellen.

Das reine essigsaure Aluminium kann bis zum Kochen erhitzt werden, ohne daß eine Zersetzung oder Fällung eintritt, während die Mordants, welche schwefelsaures Kalium oder basisch schwefelsaures Aluminium enthalten, beim Erhitzen sich trüben und einen ziemlich beträchtlichen Niederschlag geben, der sich beim Erkalten wieder auflöst.

Gay-Lussac hielt den hierbei sich bildenden Niederschlag für Aluminiumhydroxyd. Nach den Untersuchungen von Koechlin, welcher darin auf 100 Th. Schwefelsäure 343,478 Th. Thonerde fand, muß man ihn als eine Mischung von Aluminiumhydroxyd mit einem unlöslichen basischen schwefelsauren Salz betrachten. Als interessante und jedenfalls auffallende Thatsache führen wir noch an, daß die Fällung um so beträchtlicher ist und bei einer um so niedrigeren Temperatur erfolgt, je weniger konzentrirt der Mordant ist; z. B.:

1) Aus 1 Maß Wasser, $\frac{1}{2}$ Pfund Alaun und $\frac{1}{2}$ Pfund essigsaurem Blei erhält man eine Flüssigkeit von 6,5° B., die sich bei 68° trübt und bei 73° gallertartig erstarrt.

2) Aus 1 Maß Wasser, 1 Pfund Alaun und 1 Pfund essigsaurem Blei ist der Mordant 8° B. stark, trübt sich bei 80° und gesteht bei 88° zu einer Gallerte.

3) 1 Maß Wasser, 3 Pfund Alaun und 3 Pfund essigsaures Blei geben einen Mordant von 15° B., der sich selbst beim Kochen nicht trübt.

Gute Mordants für Roth erhält man ferner, wenn man den durch Kochen einer neutralen Alaunlösung mit Kalilauge erhaltenen Niederschlag in Essigsäure auflöst; dieser Niederschlag ist ein basisches schwefelsaures Aluminium; oder man löst den in der Kälte durch Kalilauge in einer Alaunlösung erhaltenen Niederschlag in Essigsäure

auf. Der unter denselben Umständen in einer kochenden Lösung von Alaun erhaltene Niederschlag wird von Essigsäure nicht so leicht gelöst.

Um sich essigsaures Aluminium aus schwefelsaurem Aluminium darzustellen, macht man sich zuerst eine 31° bis 33° B. starke Lösung dieses Salzes und fällt 110 bis 115 Th. durch 100 Th. essigsaures Blei, welches in 30 Th. Wasser aufgelöst ist. Die filtrirte Flüssigkeit ist 15° bis 16° B. stark und enthält 18 bis 19 Prozent essigsaures Aluminium; dies ist die höchste Konzentration, die sogleich durch gegenseitige Zersetzung erhalten werden kann. Das so dargestellte essigsaure Aluminium liefert in der Färberei dieselben Resultate wie das aus dem Alaun dargestellte, vorausgesetzt daß das schwefelsaure Salz vollkommen eisenfrei war.[1])

Aus Sparsamkeitsrücksichten ersetzt man das essigsaure oder holzessigsaure Blei häufig durch das essigsaure oder holzessigsaure Calcium; 100 Th. Alaun, 100 Th. Wasser und 150 Th. holzessigsaures Calcium von 11,5° geben ein essigsaures Aluminium von 12,5° B. Man muß einen Ueberschuß des Calciumsalzes vermeiden, weil dieses Salz nachtheilig auf die Schönheit der Farben wirken kann.

Früher stellte man den sogenannten Kaliumaluminatmordant dar, indem man 60 Pfund Alaun in 36 Maß kaustischer Kalilauge von 35° B. auflöste; durch Konzentriren und Abkühlen scheidet sich der größte Theil des schwefelsauren Kaliums in Krystallen ab, worauf man die klare Flüssigkeit abziehen kann. Gegenwärtig ist es viel zweckmäßiger, dieses Präparat durch das fabrikmäßig dargestellte Natriumaluminat zu ersetzen, von dessen Bereitung schon oben die Rede gewesen ist.

Kopp[2]) hat die Aufmerksamkeit der Fabrikanten auf die Anwendung des unterschwefligsauren Aluminiums zum Mordanciren der Gewebe gelenkt. Dieses Salz, das in Wasser vollkommen löslich ist, zersetzt sich beim Kochen der wässrigen Lösung leicht in schweflige Säure, Schwefel und Aluminiumhydroxyd. Die bei dieser Zersetzung entstehenden Produkte greifen die Faser ebenso wenig an wie die des essigsauren Salzes.

---

[1]) Koechlin-Schouch, Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd. I, pag. 277.

[2]) Polytechnisches Centralblatt, 1856, pag. 409. — Pharmaceutisches Centralblatt, 1856, pag. 645. — Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd. XXVIII, pag. 439. — Repertory of Patent Invent., Mai 1856, pag. 406. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXLI, pag. 63.

Um das unterschwefligsaure Aluminium rein darzustellen, zersetzt man 4,167 Kilogramm krystallisirtes schwefelsaures Aluminium

$$\left.\begin{matrix} \overset{\text{VI}}{(Al_2)} \\ (SO_2)_3 \end{matrix}\right\} O_6 + 18\,HO_2$$

in Wasser gelöst, durch 4,875 Kilogramm krystallisirtes unterschwefligsaures Calcium; man filtrirt ab und preßt den Niederschlag von schwefelsaurem Calcium stark aus.

Die Lösung ist klar, hell und hält sich selbst bei Luftzutritt sehr lange Zeit. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Aluminium von 1,20 spez. Gew. enthält beinahe ebenso viel Thonerde als eine Lösung von essigsaurem Aluminium von 1,10. Die Flüssigkeit läßt sich leicht mit Gummi, gerösteter Stärke oder Leïokome in der Kälte verdicken.

Wie das essigsaure Salz, zeigt sich auch das unterschwefligsaure Aluminium im Zustand vollkommner Reinheit weniger vortheilhaft zum Mordanciren, als wenn es mit einer gewissen Menge von Alkalisalzen vermischt ist.

Operirt man mit Alaun, so findet man, daß 6 Kilogramm Alaun durch 4,65 Kilogramm unterschwefligsaures Natrium oder durch 4,85 Kilogramm unterschwefligsaures Calcium zersetzt werden. Folglich können 2 Kilogramm des letzteren Salzes 3 Kilogramm essigsaures Blei ersetzen.

Da die schwefelsauren Salze sich etwas schwierig mit Stärke verdicken lassen, so kann man nach Kopp sich chlorwasserstoffsaure Thonerde darstellen und diese in Syrupskonsistenz mit abgekühltem Stärkekleister mischen. Man braucht alsdann nur noch so viel unterschwefligsaures Natrium hinzufügen, daß $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ der chlorwasserstoffsauren Thonerde zersetzt werden.

Die Darstellung von chlorwasserstoffsaurer Thonerde, welche zu einem leicht zu verdickenden Mordant geeignet ist, erfordert einige Vorsichtsmaßregeln. Man fällt 6 Kilogramm Ammoniumalaun mit 2,780 Kilogramm trocknem Chlorcalcium; die von dem schwefelsauren Calcium getrennte Flüssigkeit wird in Bleigefäßen bis zur Syrupskonsistenz eingedampft; beim Erkalten bilden sich Krystalle von Salmiak. Die dekantirte Mutterlauge dampft man bei 150° ab, bis sie anfängt, sich mit einer Haut zu bedecken, und läßt sie erkalten, wobei sie zu einer festen, weißen, zerfließlichen Masse gesteht.

Kopp stellt das unterschwefligsaure Calcium dar durch Einwirkung von schwefliger Säure auf eine kochende Mischung von basischem Calciumoxysulfuret, wie man es bei der Sodabereitung als Rückstand

erhält, und 10 Prozent pulverisirtem Schwefel; sobald die Flüssigkeit eine saure Reaktion zeigt, neutralisirt man sie, dekantirt vom Bodensatz und dampft die klare Lösung bei gelinder Temperatur ein. Man erhält auf diese Weise sehr schöne Krystalle.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel:

$$\left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ \overset{II}{Ca} \end{matrix}\right\} O_2 + 3\,H_2O$$

Fällt man eine Lösung dieses Salzes durch eine äquivalente Menge schwefelsaures Natrium, so erhält man unterschwefligsaures Natrium, welches leicht krystallisirt.

Der mit unterschwefligsaurem Aluminium dargestellte Mordant bietet vor dem essigsauren folgende Vortheile.

1) Er ist billiger, namentlich wenn wenig oder gar nicht verdickte Mordants gebraucht werden, wie beim Klotzen. Bei gleicher Stärke giebt er im Allgemeinen gesättigtere Nüancen.

2) Von allen Aluminiummordants ist er derjenige, welcher am schnellsten und vollkommensten fixirt wird.

3) Er verhindert bis zu einem gewissen Grad die Fällung von Eisen, weil, so lange noch nicht zersetztes unterschwefligsaures Aluminium vorhanden ist, das in dem Mordant etwa enthaltene Eisen in Oxydulsalz verwandelt wird, welches nicht an der Faser haftet. Erst später kann das Eisenoxydulsalz sich höher oxydiren und Eisensesquioxyd abgeben. — Trotz des Bekanntmachens dieser interessanten Thatsachen ist das unterschwefligsaure Aluminium noch nicht durchgängig in die Praxis eingeführt; langhergebrachte Gewohnheit und die Furcht der Fabrikanten, in einem der wichtigsten Zweige der Kattundruckerei ohne deutlich ausgesprochene Vortheile eine völlige Umwälzung herbeizuführen, haben die Erfolge verzögert, welche von diesem neuen Verfahren zu erwarten sind; vielleicht auch macht sich die beträchtliche Entwicklung von schwefliger Säure in der heißen Hänge als Gegengewicht der angeführten Vortheile geltend.

Verdickung der Thonerdemordants. — Die Verdickung der Beizen ist eine Frage von hoher Bedeutung für die Praxis. Es ist nicht ausreichend, blos eine Lösung zu haben, welche Aluminiumhydroxyd im unlöslichen Zustande an die Faser abzugeben geeignet ist, sondern diese Eigenschaften dürfen sich auch nicht verringern oder verändern, wenn man dieselben mit Substanzen verdickt, welche oft das Bestreben haben, die Verwandtschaft des Salzes zu der Faser bis zu einem gewissen Grad zu neutralisiren.

Wie wir in dem Kapitel über die Verdickungsmittel gesehen haben, giebt ein bis zu derselben Konsistenz mit den verschiedenen gebräuchlichen Produkten verdickter Mordant beim Färben nicht immer Resultate von demselben Werth. Besonders das Senegalgummi und gewisse arabische Gummiarten widersetzen sich der Befestigung der basischen Aluminiumsalze weit leichter. Zwei mit verschiedenen Substanzen verdickte Mordants von demselben spezifischen Gewicht geben Farbentöne, deren Glanz und Intensität nach der Natur des Verdickungsmittels verschieden sind. So bemerkt man, daß ein mit Stärke verdickter Mordant sich leichter mit den Stoffen verbindet und dunklere Farben liefert, als wenn derselbe Mordant mit Gummi verdickt ist; bei gewissen Farben ist jedoch Gummi vorzuziehen, weil es ihnen mehr Durchsichtigkeit verleiht, indem trotz alles Reinigens immer ein Theil der Stärke im Zeuge bleibt.

Der Unterschied in der Intensität kann von der Vermehrung des Volumens herrühren, welches durch gewisse Verdickungsmittel veranlaßt wird, von denen man zur Erlangung der gleichen Konsistenz größere Mengen anwenden muß, wodurch eine größere oder geringere Trennung zwischen den Thonerdemolekülen entsteht. Ein Mordant, dem man mit Gummi eine bedeutende Konsistenz giebt, hat den Nachtheil, daß er zu schnell trocknet und sich nur schwach mit dem Stoffe verbindet, also nur matte Farben giebt, während man ihn, ohne dies befürchten zu müssen, mit Stärke oder Mehl so stark verdicken kann, als es der Artikel erfordert.

Andrerseits läßt sich ein starker und saurer Mordant nicht leicht mit Stärke verdicken, und die Farbe behält nicht die nöthige Konsistenz. Es ist besser, einen solchen Mordant mit Gummi oder gerösteter Stärke zu verdicken. Wird ein Mordant, der einen Ueberschuß von Alaun enthält (z. B. 2 Th. Alaun auf 1 Th. essigsaures Blei), mit Stärke verdickt, so zieht er im Verlauf eines Tages Wasser an. Hieraus ergiebt sich, daß der Grad der Konsistenz und die Natur des Verdickungsmittels verschieden sind und sich nach der Art des Drucks, der Dichtigkeit und der Menge des im Mordant enthaltenen essigsauren Salzes richten. Die Verdickung der Mordants ist also, wie man sieht, eine sehr wichtige Frage und erfordert eine lange praktische Uebung; in vielen Fällen hängt sogar das Gelingen des Drucks davon ab.

Als Verdickungsmittel der Mordants für Roth und Rosa sind allgemein weiße Stärke und geröstete Stärke in Gebrauch.

Bei Stärke ist es nöthig, die aufzudruckende Farbe zu kochen;

hierdurch wird ein basisches Aluminiumsalz abgeschieden, welches in der klebrigen Flüssigkeit suspendirt bleibt und sich beim Erkalten wieder löst, namentlich wenn man das Präparat bis zum Erkalten umrührt. Man muß also vermeiden, heiß zu drucken.

Ist man in die Nothwendigkeit versetzt, den Mordant mit vielem Wasser zu verdünnen, wie z. B. das mit Stärke verdickte Hellrosa, so ist es besser, zuerst das Wasser zu verdicken und der beinahe kalten Verdickung den Mordant hinzuzusetzen.

Wir geben hier einige Vorschriften zu verdickten, zum Walzendruck fertigen Mordants für Roth und Rosa.[1])

	Dunkelroth	Mittelroth	Hellroth
Essigsaures Aluminium von 9° B.	1 Liter	1 Liter	1 Liter
Wasser	1 "	4 "	15 "
Stärke	240 Gramm	0 "	0 "
Geröstete Stärke	60 "	2 Kilogr.	6 Kilogr.
Baumöl (huile tournante)	30 "		
Lima-Abkochung	164 "		

Mordant für Krapproth.

Mordant für Garancin von 11° B.	1 Liter
Weiße Stärke	110 Gramm
Helle geröstete Stärke	75 "

Mittelroth.

Hellroth Nr. 2	1 Th.
Verdickung mit gerösteter Stärke (500 Gramm per Liter Wasser)	2 "
Wasser	1 "

Hellroth.

Starker Mordant von 11° B.	1 Liter
Essig von 2° B.	4 "
Verdickung mit gerösteter Stärke (750 Gramm per Liter)	9 "
Pfeifenthonhaltiges Wasser (1 Kilogramm per Liter)	5 "

[1]) D. Koechlin-Schouch, loco citato.

Mordant für Dunkelkrapproth, feine Muster.
Hellroth No. 2.

Wasser	6 Liter
Fernambukholzabkochung	10 „
Essig von 2° B.	5 „
Alaun	2,500 Kilogr.
Holzessigsaures Blei	2,500 „
Weiße Stärke	3 „
Baumöl	375 Gramm
Salpetersaures Kupfer von 52° B.	375 „
Salpetersaures Zink von 40° B. .	125 „
Wasser	2 Liter

NB. Das schwefelsaure Blei bleibt alsdann in der Farbe und dient dazu, derselben mehr Gehalt zu geben und einen regelmäßigeren Druck der feinen Dessins zu erzielen.

Rothbeize 4.

Weiße Stärke	2 Kilogr.
Geröstete Stärke	4 „
Starker Mordant	10 Liter
Limaextrakt von 20°	$\frac{1}{4}$ „
Baumöl	$\frac{1}{2}$ „
Holzessigsäure	5 „
Chlorwasserstoffsäure	$\frac{1}{4}$ „
Holzessigsaures Calcium	1 Kilogr.
Kalt hinzuzusetzen:	
Zinnsalz	750 Gramm

Rothbeize 4.

Mordant a	20 Liter
Weiße Stärke	6 Kilogr.
Baumöl	250 Gramm
Terpenthin	250 „

Roth, $\frac{4}{2}$.

Mordant a	24 Liter
Wasser	6 „
Weiße Stärke	6 Kilogr.
Baumöl	250 Gramm
Terpenthin	250 „

Rosa.

	Nr. 4.	Nr. 16.
Kochendes Wasser	$30\frac{1}{2}$ Liter	38 Liter
Essigsäure von 8°	$1\frac{1}{2}$ „	2 „
Mordant $\frac{5}{4}$	8 „	$2\frac{1}{4}$ „
Dunkel geröstete Stärke	20 Kilogr.	20 Kilogr.
Baumöl	375 Gramm	375 Gramm
Terpenthin	375 „	375 „

Nr. 5.

Rosa 16	2 Liter
„ 4	22 „

Nr. 6.

Rosa 16	4 Liter
„ 4	20 „

Nr. 11.

Rosa 16	14 Liter
„ 4	10 „

Nr. 12.

Rosa 16	16 Liter
„ 4	8 „

Rosa b.

Wasser	8 Liter
Mordant b	2 „
Mehl	2 Kilogr.
Baumöl	120 Gramm
Terpenthin	120 „

Druckt man mit mehreren Mordants für verschiedene Farben auf- und nebeneinander, so muß man zu vermeiden suchen, daß sie sich auflösen und ineinanderfließen; dies ist besonders der Fall, wenn ein zartes, mit der Maschine aufgedrucktes Muster mit einem Grunde oder einer großen Menge Mordant überdruckt werden soll. Man läßt alsdann den ersten Druck einige Tage liegen, bevor man zum zweiten schreitet, oder man kann die Verdickungsmittel verschieden wählen, und

den ersten Mordant mit Stärke oder Stärkegummi, den zweiten mit Gummi verdicken.

Der Natriumaluminatmordant wird mit gerösteter Stärke verdickt.

Mordants für Schwarz, Violet und Lila.

Die Basis für die mit den Krapppigmenten dargestellten lila, violetten und schwarzen Farben ist das Eisenhydroxyd oder ein unlösliches basisches Salz des Eisens. Wir haben diesen Körper bereits als selbständigen Farbstoff für Chamois, Rostgelb und Nanking kennen gelernt. Die Menge Eisenhydroxyd jedoch, welche beim Färben mit Krapp als Mordant die größte Wirkung ausübt, ist nicht hinreichend, um auf den Geweben als Farbe sichtbar zu sein.

Ebenso wie für die Thonerde, giebt es auch für das Eisenhydroxyd verschiedene Mittel, es auf den Geweben zu befestigen. Diese sind:

1) Anwendung von basischen Eisenoxydsalzen, die einen Theil des Hydroxyds an die Faser abgeben und zwar in Folge der Anziehung der Poren.

2) Neutrale Eisenoxydsalze, bei denen die Abscheidung des Oxyds bewirkt wird durch doppelte Zersetzung mit Ammoniak, kaustischen oder kohlensauren Alkalien oder gewissen Alkalisalzen (phosphorsauren, arsensauren u. s. w. Alkalien), deren Säure mit dem Eisenoxyd unlösliche Verbindungen bildet.

3) Eisensalze, welche sich freiwillig in eine flüchtige Säure und in die Base zerlegen.

4) Eisenoxydulsalze, welche stets außer der Abscheidung des Oxyds noch eine gleichzeitige oder darauf folgende Oxydation erfordern.

5) Alkalische Auflösungen von Eisenoxyd.

Von allen diesen Mitteln hat sich in der Praxis die Anwendung des essigsauren oder holzessigsauren Eisenoxyduls am besten bewährt.

Druckt man diese Verbindungen auf und bringt die Stoffe alsdann in eine warme und feuchte Atmosphäre, so verändern sie sich sehr bald und verlieren ihre Essigsäure, indem sie gleichzeitig Sauerstoff aufnehmen. Das Endresultat ist die Ablagerung von Eisenoxyd oder von unlöslichem basisch essigsauren Eisenoxyd.

H. Schlumberger hat gezeigt, daß man gute Resultate mit verschiedenen Auflösungen von essigsaurem Eisen erhält, die man darstellen kann:

1) durch doppelte Zersetzung von essigsaurem Blei und schwefelsaurem Eisen(oxydul),

2) mit Essigsäure und metallischem Eisen,

3) mit Weinessig und Eisen,

4) aus Eisen und gereinigter Holzessigsäure,

5) aus Eisen und gereinigter Holzessigsäure bei fünf Minuten langem Kochen (Pyrolignite debouilli),

6) aus Eisen und roher Holzessigsäure, mit einem großen Ueberschuß von Theer,

7) aus schwefelsaurem Eisen und holzessigsaurem Blei.

Zu einem guten Gelingen ist es erforderlich, daß das Eisen als Oxydulsalz in der Lösung enthalten sei, wenn man diese auf das Gewebe bringt; die oxydirende Einwirkung der Luft auf die Eisenmordants muß also vor dem Bedrucken der Stoffe möglichst vermieden werden. Die Mordants, welche sich schon vor der Anwendung höher oxydirt haben, haften nicht mehr am Gewebe und lösen sich größtentheils oder sogar vollständig während des Kuhkothens ab. Diese Einwirkung ist namentlich beim Druck mit Modeln zu befürchten, wo oft ein kleiner Theil Farbe auf einer großen Oberfläche der Berührung mit Luft ausgesetzt bleibt. Beim Walzendruck ist diese Einwirkung weniger merklich.

Die Natur des Verdickungsmittels hat großen Einfluß auf die Befestigung des Eisenoxyds. Bei sonst gleichen Umständen fixirt Stärke mehr Oxyd als Stärkegummi und letzteres mehr als Senegalgummi. Einen nicht geringeren Einfluß auf das Gelingen der Verbindung des Eisenoxyds mit dem Zeug hat der Klebrigkeitsgrad des verdickten Mordants. Jede Farbe muß also den für das Muster und den Artikel speziell geeigneten Grad von Klebrigkeit erhalten.

Wir haben bereits im ersten Band (S. 239 und 240) die Darstellung dieser Präparate kennen gelernt. Im Allgemeinen wendet man gereinigtes holzessigsaures Eisen an, welches mit 10° B. starker und durch Destillation von dem größten Theil der theerigen Substanzen befreiter Holzessigsäure dargestellt wird.

Wir geben einige Vorschriften zu Mordants für Violet, bei denen das Leïokome als Verdickungsmittel dient.

	Violet 8.	Violet 32.
Kochendes Wasser	48 Liter	48 Liter
Holzessigsäure von 10° B. .	6 „	$1\frac{1}{2}$ „
Leïokome	36 Kilogr.	30 Kilogr.
Terpenthinöl	375 Gramm	375 Gramm

Violet 10.

Violet 32	2 Th.
" 8	22 "

Violet 12.

Violet 32	4 Th.
" 8	20 "

Violet 16.

Violet 32	8 Th.
" 8	16 "

Violet 20.

Violet 32	1 Th.
" 8	1 "

Violet 22.

Violet 32	14 Th.
" 8	10 "

Violet 24.

Violet 32	16 Th.
" 8	8 "

Schwarz.

Holzessigsaures Eisen von 10° . .	32 Liter
Geröstete Stärke	10 Kilogr.
Wasser	24 Liter
Quercitronextrakt von 18° . . .	2 "
Campecheholzextrakt von 17° . .	2 "
Olivenöl	$\frac{1}{4}$ "

Früher setzte man den zum Handdruck bestimmten Mordants für Schwarz noch ein Kupfersalz, hauptsächlich das essigsaure hinzu, was den Zweck haben kann, die Verbindung des Eisenoxyds mit dem Zeuge zu begünstigen und zu beschleunigen.

In Folge der Beobachtung von H. Schlumberger,[1]) daß das Doppelsalz von arsenigsaurem Kupfer und Calcium (von jedem

---

[1]) Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd. XIII, pag. 408. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LXXIX, pag. 275.

15 Gramm auf 1 Liter Mordant) die Vereinigung des Eisenoxyds mit dem Stoffe auf eine ganz besondere Weise begünstigt, pflegte man den Mordants für Violet die sogenannte Kupferlösung für Violet hinzuzusetzen. Sie bestand aus:

Kalkwasser	68 Liter
Weißer Arsenik	1¼ Pfund
Schwefelsaures Kupfer	1½ „

Vor dem Gebrauch läßt man kochen und absetzen.

Einen Mordant für Violet, der Kupferlösung enthält, giebt z. B. folgende Vorschrift:

Kupferlösung	3 Maß
Holzessigsaures Eisen von 14° .	½ „
Wasser	4 „
Essig von 2°	2 „
Geröstete Stärke	9 bis 10 Pfund.

Heut zu Tage hat man fast vollständig auf den Gebrauch dieser Auflösung verzichtet, welche zur Darstellung eines guten Violets keineswegs so unumgänglich nothwendig zu sein scheint, wie man ehemals glaubte.

Die Anwendung von Kupfersalzen zu Mordants für Violet ist besonders bei reinen Eisenoxydlösungen und namentlich bei den mit Senegalgummi verdickten Mordants von Nutzen. Bei anderen Verdickungsmitteln und anderen Eisenauflösungen wie holzessigsaures Eisen ist der Vortheil, welcher aus der Anwendung des Kupfers entsteht, sehr schwach.

Unterschwefligsaures Eisen.[1]) — Nach den Versuchen von E. Kopp kann auch dieses Salz zum Mordanciren der Gewebe benutzt werden, jedoch wird der niedrige Preis des holzessigsauren Eisens das letztere für die Praxis stets vortheilhafter erscheinen lassen.

Das unterschwefligsaure Eisenoxydul verwandelt sich an der Luft nach und nach in schwefelsaures Eisen und schließlich in unlösliches schwefelsaures Eisenoxyd. Bei der Langsamkeit, mit welcher diese Operation vor sich geht, kann sich das basische Salz sehr innig mit der Faser verbinden, ohne daß letztere merklich geschwächt wird.

Man stellt das unterschwefligsaure Eisen durch Einwirkung von

---

[1]) Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd. XXVIII, pag. 444. — Polytechnisches Centralblatt, 1856, pag. 811. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXLI, pag. 66.

schwefliger Säure auf einfach Schwefeleisen dar, welches in Wasser aufgerührt ist, oder durch Zersetzung von schwefelsaurem Eisen mit unterschwefligsaurem Calcium, oder einfach durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natrium zu einer Lösung von Eisenvitriol.

Persoz[1]) hat noch eine ammoniakalische Auflösung von pyrophosphorsaurem Eisen(oxyd) vorgeschlagen. Es genügt hierbei, die Lösung aufzudrucken und das Gewebe langsam zu trocknen, um in der Krappflotte die reinsten violetten Farben zu erhalten. So mordancirte Stoffe färben sich auch noch in einer scheinbar erschöpften Krappflotte, in der sich auf die gewöhnliche Weise mordancirte Stoffe nicht mehr färben würden.

Mordants für Braun.

Der Mordant für Braun entsteht durch Vermischen des Mordants für Roth mit dem Mordant für Violet. Durch Veränderung der entsprechenden Mengen dieser beiden Beizen kann man die Farbe in sehr großer Mannichfaltigkeit modifiziren.

Wir wollen Mordant Z folgendes Präparat für Roth nennen:

Alaun	10 Kilogramm
Essigsaures Blei	10 „
Wasser	20 Liter

und Mordant Br folgendes Präparat für Roth:

Alaun	144 Kilogramm
Holzessigsaures Blei	144 „
Wasser	660 „
Sodasalz	4 „

Man erhält Braun, wenn man nimmt:

I.	Mordant Z	8 Liter	
	Holzessigsaures Eisen von 10°	4 „	
	Quercitronextrakt von 20°	½ „	
	Weiße Stärke	2,500 Kilogr.	
	Leïkome	250 Gramm	
	Baumöl	90 „	
II.	Mordant Br	12 Liter	16 Liter
	Holzessigsaures Eisen von 10°	2 „	4 „
	Quercitronextrakt von 20°	¾ „	½ „
	Weiße Stärke	3 Kilogr.	4 Kilogr.
	Leïkome	375 Gramm	500 Gramm
	Baumöl	125 „	125 „

[1]) Traité de l'impression des tissus, Bd. II, pag. 101.

Das Aufdrucken der Mordants wird am häufigsten mit der Walze, bisweilen mittelst Handdruck ausgeführt, besonders bei Möbelstoffen und großen Mustern.

Unmittelbar nach dem Druck der verschiedenen Mordants mit der Walze wird das Zeug getrocknet, indem es über Eisenblechplatten geführt wird, die mit Dampf erhitzt werden. Während dieser Operation verflüchtigt sich die Essigsäure theilweise, und es bleibt ein basisches Salz auf den Geweben zurück. Beim Drucken mit Handdruckformen geschieht das Trocknen bei weniger hoher Temperatur, auch ist der Verlust an Essigsäure hierbei geringer.

Die Befestigung der Mordants zerfällt in zwei besondere Operationen. — Die bedruckten Stücke werden in einem Raume aufgehängt, dessen Atmosphäre in einer passenden Temperatur und hinreichend feucht erhalten wird. Dieser Raum heißt die Oxydationskammer, welcher Ausdruck freilich nur da zutreffend ist, wo es sich um Eisenmordants handelt, bei deren Befestigung der Sauerstoff in der That eine Hauptrolle spielt, während bei dem essigsaurem Aluminium die Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft nicht erforderlich ist und nur die Wärme und die Feuchtigkeit einzig und allein die Zersetzung bewirken.

Die Temperatur der Oxydationskammer wird mittelst Dampfheizung auf 22° bis 27° erhalten. Um die Atmosphäre regelmäßig feucht zu erhalten, bedient man sich einer sehr einfachen Vorrichtung. Die Röhrenleitung, durch welche der Dampf zum Erwärmen der Kammer hindurchstreicht, befindet sich über kleinen mit Wasser angefüllten Rinnen, welches durch die ausstrahlende Wärme verdampft. Man kann auch erforderlichen Falls den Feuchtigkeitsgehalt der Luft vergrößern, indem man den Dampf der Heizröhren in die unterstehende Flüssigkeit eintreten läßt, zu welchem Zwecke jene mit kleinen seitlichen, durch Hähne verschließbaren Röhren versehen sind.

Der Grad der Feuchtigkeit wird mit einem August'schen Hygrometer oder Psychrometer gemessen und in der Weise regulirt, daß das Thermometer, dessen Kugel benetzt ist, 18° zeigt, während das andere eine Temperatur von 22° R. angiebt.

Sobald die Atmosphäre der Kammer mit Dämpfen von Essigsäure erfüllt ist, ist es zweckmäßig, diese durch einen Strom von heißer Luft zu verjagen. Eine zu große Menge von sauren Dämpfen schadet der Schönheit der Farben. Ließe man kalte Luft einströmen, so würden sich die Wasserdämpfe auf den Stücken kondensiren und letztere durch Fließen verdorben werden. Die Dauer dieser Exposition

ist je nach der Natur der Mordants und der Muster mehr oder weniger lang:

Bei Catechu und Braun	. . .	72 Stunden
Bei Violet und Braun	. . . .	60 „
Bei Schwarz und Roth	. . .	48 „
Bei Rosa oder Roth allein	. .	6 bis 20 Stunden.

Diese Verschiedenheiten rühren von der Art der Befestigung her. Ueberall, wo eine Oxydation erfolgen muß, ist eine längere Zeit erforderlich, als wenn es sich nur um Abscheidung eines Theils der Essigsäure handelt. Die Theorie des im Oxydationsraum stattfindenden Vorgangs ist sehr einfach und ergiebt sich aus dem bereits Gesagten.

Der essigsaures Aluminium haltende Mordant zersetzt sich unter dem doppelten Einfluß der Wärme und des Wasserdampfes und hinterläßt, indem Essigsäure entweicht, auf dem Gewebe bald basisch schwefelsaures Aluminium, bald Aluminiumhydroxyd oder ein basisch essigsaures Salz, je nachdem man entweder reines essigsaures Aluminium oder ein Gemisch aufgedruckt hat, welches man als eine Auflösung von basisch schwefelsaurem Aluminium in Essigsäure betrachten kann.

Schiffert hat unter Schützenberger's Leitung mehrere Versuche angestellt, um die Natur der nach dem Trocknen und Exponiren in dem warmen Raume auf dem Gewebe zurückgebliebenen Aluminiumverbindung genauer zu bestimmen.

1. Ein mit reinem schwefelsäurefreien essigsauren Aluminium imprägnirtes Stück Baumwollenzeug wurde getrocknet und mehrere Tage in der Oxydationskammer exponirt. Es wurde hierauf in einer Retorte mit Wasser und Schwefelsäure übergossen und der Destillation unterworfen; es destillirte eine vollkommen neutrale Flüssigkeit über, welche keine Spur von Essigsäure enthielt, was der Fall hätte sein müssen, wenn nicht Aluminiumhydroxyd, sondern ein basisch essigsaures Aluminium auf der Faser zurückgeblieben wäre.

2. Ein Stück mit einer Alaunlösung imprägnirter Kattun, aus welcher Lösung man $\frac{3}{4}$ der Schwefelsäure durch essigsaures Blei gefällt hatte, wurde getrocknet und einige Zeit in den warmen und feuchten Raum gebracht; beim Auswaschen mit kaltem Wasser fand sich in dem Waschwasser schwefelsaures Aluminium. Hieraus ergiebt sich, daß das essigsaure Blei seine Einwirkung zwischen dem in dem Alaun enthaltenen schwefelsauren Kalium und dem schwefelsauren Ammonium getheilt hatte, und daß ein Theil des Alauns nicht zersetzt war. Das mit Wasser ausgewaschene Zeug gab bei der Destillation mit

verdünnter Schwefelsäure keine Essigsäure. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde die Probe mit kohlensaurem Natrium gekocht; die Flüssigkeit enthielt jedoch keine Schwefelsäure, was der Fall hätte sein müssen, wenn ein basisch schwefelsaures Aluminium zurückgeblieben wäre; durch heiße Chlorwasserstoffsäure ließ sich hingegen viel Thonerde ausziehen, welche durch kohlensaures Ammonium gefällt wurde.

3) Ein in gewöhnlicher Rothbeize geklotztes Stück Kattun wurde getrocknet und ebenso lange Zeit, wie zum Befestigen der Mordants erforderlich ist, im Oxydationsraum gelassen; auch hierbei fand sich keine Spur von Essigsäure. Durch Behandlung mit kaltem Wasser entstand eine Lösung, die sich beim Kochen unter Abscheidung von basisch schwefelsaurem Aluminium trübte, und in welcher eine Zeugprobe beim Erhitzen bis auf 70° mordancirt werden konnte. Dasselbe Gewebe enthielt nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser keine Schwefelsäure mehr, sondern nur noch Aluminiumhydroxyd.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die mit essigsaurem Aluminium mordancirten Stoffe in keinem Falle nach dem Trocknen und Oxydiren noch Essigsäure als basisch essigsaures Salz enthalten. Bei der gewöhnlichen Rothbeize der Fabriken scheint eine Mischung von Aluminiumhydroxyd und neutralem schwefelsauren Aluminium zurückzubleiben. Durch Behandlung mit Wasser löst man das neutrale schwefelsaure Aluminium auf, welches seinerseits einen Theil des Aluminiumhydroxyds auflöst und sich in ein basisches Salz verwandelt.

Der Eisenmordant oxydirt sich hingegen und verliert Essigsäure, so daß ein basisches essigsaures Eisenoxyd zurückbleibt.

Das Walken und Kuhkothen. — Wenn nach dem Verlassen des Oxydationsraumes die Thonerde und das Eisenoxyd vollkommen und in vollständiger Unlöslichkeit auf der Faser befestigt wären, so wäre vor dem Färben weiter nichts mehr nöthig, als die Zeuge in warmem Wasser zu waschen und gut zu spülen, um die Verdickungsmittel und die löslichen Substanzen fortzuschaffen, welche während des Druckens eine mehr oder minder wichtige Rolle spielten, nun aber überflüssig geworden sind. Nach unsern bisherigen Betrachtungen können wir schon im Voraus wissen, daß ein bloßes Auswaschen mit Wasser nichts weniger als vortheilhaft wäre und nur ungünstige Resultate geben würde, was auch den Praktikern hinlänglich bekannt ist.

Wir wollen beispielsweise die gewöhnliche Rothbeize betrachten, bei welcher nur die Hälfte der in dem Alaun enthaltenen Schwefelsäure durch essigsaures Blei gefällt ist. Nach den von Schiffert

angestellten Versuchen kann man annehmen, daß auf dem zum Walken fertigen Gewebe Alaun und Aluminiumhydroxyd vorhanden sind. Der Vorgang beim Auswaschen mit Wasser würde dann folgender sein: Der Alaun löst sich auf und wirkt auflösend auf einen Theil des schon fixirten Aluminiumhydroxyds. Diese Auflösung findet aber nicht gleichförmig statt, und in Folge dessen werden die Nüancen an Intensität und Gleichmäßigkeit verlieren, andrerseits wird sich auf den Stellen, welche weiß bleiben sollten, bei der Berührung mit einer Lösung von basischem Alaun basisch schwefelsaures Aluminium niederschlagen, und diese würden ebenfalls nachher in der Farbflotte Farbe annehmen.

Eine ähnliche Wirkung würde sich bei den Eisenbeizen zeigen. Das unvollständig befestigte basisch essigsaure Eisen spaltet sich in das lösliche essigsaure Salz und in Eisenoxyd, und das aufgelöste essigsaure Eisen würde die umliegenden weißen Theile mordanciren.

Alle diese Unfälle würden noch durch die unvollständige Zersetzung der Mordants an manchen Stellen der Gewebe sehr vermehrt werden. Ist die Wärme und die Feuchtigkeit in dem Oxydationsraume nicht sehr gut vertheilt, so kann es leicht kommen, daß die Zersetzung des Salzes nicht regelmäßig erfolgt, und daß der Mordant an einzelnen Stellen einen großen Theil seiner Löslichkeit behält. Bei einem einfachen Waschen mit Wasser würde man also befürchten müssen, daß die Farben unregelmäßig und mit unscharfen Grenzen und die weißen Stellen nicht völlig rein erhalten würden.

Schon seit geraumer Zeit ist es den Kattundruckern gelungen, den Uebelständen, welche das Auswaschen mit sich führt, vorzubeugen, indem sie das Wasser durch ein warmes Bad von Kuhkoth ersetzen. Dieses bewirkt durch die darin enthaltenen Metallsalze und die organischen Substanzen eine völlige Sättigung der Mordants und eine Fällung der Metalloxyde und verhütet außerdem noch, daß das Oxyd, welches sich loslöst oder löslich wird, an den weißen Stellen anhaften und dieselben verändern kann.

Die Anwendung des Kuhkothes scheint schon ziemlich alt zu sein. Die schweizer Kattundrucker gebrauchten ihn schon um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts, und Haußmann sprach von den Vortheilen dieses Mittels zum Reinigen der Mordants in einem an Berthollet gerichteten Briefe (1790).[1]

[1] Annales de chimie, Bd. XII, pag. 111.

Koechlin hat den vortheilhaften Einfluß, welchen der Kuhkoth bei diesen Operationen ausübt, sehr klar dargelegt.[1]

Der Zweck, weshalb die angebeizten Zeuge durch das Kuhkothbad genommen werden, ist nach ihm folgender:

1) Durch den Kuhkoth wird eine unauflösliche Verbindung der aufgedruckten Base (Aluminiumhydroxyd, Eisenhydroxyd) mit dem auflöslichen Theile des Kuhkothes bedingt, welcher sich mit der Baumwollenfaser vereinigt. Die Essigsäure, die sich beim Trocknen noch nicht vollkommen verflüchtigt hat, wird dabei vom Kuhkoth aufgenommen.

2) Der überflüssige Theil des Mordants, welcher sich mit der vegetabilischen Faser nicht chemisch verbunden hat, wird von der Kuhkothmasse aufgenommen und eingehüllt, so daß er nicht in den Grund schlagen kann, wodurch ein reinlicheres Ausfärben bewirkt und kein Farbstoff von dem überschüssigen Mordant niedergeschlagen wird.

3) Das Zeug wird gereinigt, ohne daß der Mordant ausfließen kann, wie es in reinem Wasser leicht geschieht.

4) Das Verdickungsmittel wird vom Kuhkoth besser weggeschafft als von reinem Wasser.

Die nöthigen Aufschlüsse über den theoretischen Theil dieser Wirkung des Kuhkothes muß natürlich eine genaue Untersuchung der Zusammensetzung dieser Substanz ergeben. Die Arbeiten von Morin[2], Penot[3]) und Cam. Koechlin haben zwar einiges Licht darüber verbreitet, ohne indeß die Frage vollständig zu lösen.

Nach Morin erhält man, wenn man Kuhkoth mit Wasser extrahirt und die Flüssigkeit verdampft, eine schwärzliche honigdicke Masse, aus welcher Aether etwas harzartiges Fett auszieht; der Rückstand läßt sich mit Alkohol in eine gelbe, schwach süßliche, in Wasser lösliche Substanz (Gallenzucker) und in eine in Alkohol unlösliche, in Wasser lösliche Substanz — das sogenannte Bubulin — zerlegen. Morin hält letzteres für eine dem Kuhkoth eigenthümliche Substanz; es ist indessen keine wirkliche Verbindung, sondern besteht aus

[1]) Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd. I, pag. 313. — Schubarth, Handbuch der technischen Chemie, Bd. III, pag. 341.

[2]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. XXXIX, pag. 394. — Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd. IV, pag. 164.

[3]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. L, pag. 131. — Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd. VIII, pag. 113 und 124.

einer oder mehreren albuminähnlichen Substanzen, welche durch pflanzliche oder Gallenfarbstoffe verunreinigt sind.

Der Kuhkoth reagirt im frischen Zustande weder sauer noch basisch, nur hin und wieder schwach alkalisch. Penot fand in dem Kuhkoth bei trocknem Futter in 100 Theilen:

Wasser	69,58
Gallenbitter	0,75
Gallensüß	0,93
Chlorophyll	0,28
Eiweiß	0,63
Holzfaser	26,99
Chlornatrium	0,08
Schwefelsaures Kalium	0,05
Schwefelsaures Calcium	0,25
Kohlensaures Calcium	0,24
Phosphorsaures Calcium	0,46
Kohlensaures Eisen	0,09
Kieselsäure	0,14
	100.

Es wäre wünschenswerth, daß diese Analyse mit den zuverlässigeren Mitteln, über welche die Wissenschaft jetzt zu verfügen hat, wiederholt würde. Wir können noch hinzufügen, daß jedenfalls phosphorsaure Alkalien zu den Salzen hinzugerechnet werden müssen, da sich diese in allen thierischen Exkrementen vorfinden.

Penot hat auch gefunden, daß der lösliche Theil des Kuhkothes mit der Rothbeize schon in der Kälte einen beträchtlichen Niederschlag giebt, der sich noch vermehrt, wenn man die Flüssigkeit höher erhitzt. Auch der unlösliche Theil hält beim Kochen mit rothem Mordant eine gewisse Menge Aluminiumhydroxyd zurück.

Köchlin hat ein Kuhkothbad, das auf die gewöhnliche Weise angesetzt war (80 Kilogramm Kuhkoth und 40 bis 45 Maß Wasser bei einer Temperatur von 70°), einer Untersuchung unterworfen, nachdem man darin die mit schwarzen, rothen und violetten Mordants bedruckten Stoffe gereinigt hatte. Das Bad war hierdurch noch lange nicht erschöpft.

Beim ruhigen Stehen klärte sich das Bad nicht, sondern es blieb darin eine grünlich schwarze Substanz suspendirt, deren Gewicht 9,50 Gramm auf 25 Liter des Bades betrug.

Die filtrirte Flüssigkeit war fahlgelb, schmeckte abstringirend und besaß eine deutlich saure Reaktion, während der frische Kuhkoth, wie bereits angeführt, neutral oder höchstens schwach alkalisch reagirt. Beim Verdunsten des Filtrates blieb ein Rückstand von 22,80 Gramm. Die abgesetzten Pflanzentheile betrugen nach dem Trocknen ungefähr 28 Gramm.

In der Asche dieser verschiedenen Produkte wurden durch die Analyse folgende Mengen von Thonerde und Eisenoxyd nachgewiesen:

Holzfaser (28 Gramm) . . .	Thonerde . .	0,186 Gramm
	Eisenoxyd .	0,021 „
Suspendirter Theil (9,50 Gramm)	Thonerde . .	0,665 „
	Eisenoxyd .	0,456 „
Lösliches Extrakt (22,08 Gramm)	Thonerde . .	0,66 „
	Eisenoxyd .	0 „

Es ist hierbei noch zu bemerken, daß die relativ kleine Menge Thonerde, welche in dem wässrigen Extrakt enthalten ist, durch keins der gewöhnlichen Reagentien sich nachweisen ließ und folglich durch die Anwesenheit organischer Substanzen vollkommen verdeckt wurde. Außerdem ist noch anzuführen, daß das wässrige Extrakt eines Kuhkothbades, welches zum Reinigen der mordancirten Gewebe gedient hat, fast ebenso viel Thonerde enthält als der unlösliche Theil; trotzdem wird ein weißes Zeug in der Flüssigkeit nicht mordancirt. Daraus ist ersichtlich, daß die Thonerde verdeckt ist. Dieselben Erscheinungen treten bei den Eisenmordants auf.

Gießt man in eine Lösung von frischem Kuhkoth nach und nach eine Lösung von essigsaurem Aluminium oder Eisen, so beobachtet man, daß die Fällung nicht unmittelbar stattfindet, sondern sie scheint erst von einem bestimmten Punkte anzufangen. Es muß also im Kuhkoth eine lösliche Substanz enthalten sein, die wahrscheinlich eiweißartiger Natur und fähig ist, die Fällung der Hydroxyde des Aluminiums und Eisens durch die gewöhnlichen Reagentien zu verhindern.

Nach diesen Ermittlungen kann man sich den Einfluß des Kuhkothes beim Reinigen mordancirter Gewebe in folgender Weise denken.

Die ersten Theile des essigsauren Aluminiums und Eisens, welche sich abscheiden, bleiben in Lösung, ohne auf die weißen Stellen des Gewebes zu wirken, bis das Vermögen der organischen albuminähnlichen Stoffe des Kuhkothes, diese Salze in Lösung zu erhalten, gesättigt ist. Ist dieser Punkt erreicht, so entsteht durch die Einwirkung

der phosphorsauren Alkalien ein Niederschlag. Erst nach Beendigung dieser Vorgänge können die sich noch ferner loslösenden Theile des Mordants zu den weißen Stellen des Gewebes treten.

Der Kuhkoth ist also nur dadurch wirksam, daß er Körper enthält, welche im Stande sind, die sich abscheidenden Mordants zu verdecken oder durch doppelte Zersetzung zu fällen. Das Sättigungsvermögen, welches er seinen phosphorsauren Alkalien verdankt, gestattet uns also auch die Vermuthung, daß eine größere Menge Oxyd auf der Faser zurückgehalten wird, als bei einfachem Waschen mit Wasser zurückbleiben würde. Schließlich darf man bei der theoretischen Betrachtung dieses Prozesses nicht die nützliche Wirkung der unlöslichen Theile des Kuhkothes außer Acht lassen, welche durch ihren Gehalt an phosphorsauren und kohlensauren alkalischen Erden gleichzeitig eine chemische und ein rein mechanische Rolle spielen können. Indem diese sich mit den Niederschlägen vermischen und die Thonerde- und Eisenniederschläge, welche sich zu bilden suchen, einhüllen, verhindern sie also dieselben, sich auf den weißen Stellen des Gewebes niederzuschlagen.

Da man in der Praxis dahin gekommen ist, in den meisten Fällen den Kuhkoth durch gewisse Salze zu ersetzen, wie phosphorsaures Natrium und Calcium, kieselsaures Natrium u. s. w., deren Eigenschaft, die noch nicht zersetzten Stellen des Mordants zu sättigen und die sich etwa loslösenden Theile zu fällen, durchaus nicht zu leugnen ist, muß man den phosphorsauren Salzen des Kuhkothes eine ganz analog wirksame Rolle zuschreiben.

Das Kuhkothbad wird gewöhnlich mit 30 Liter Kuhkoth auf 1600 bis 2000 Liter Wasser angesetzt.

Erhalten die Thiere grünes Futter, namentlich Rüben und Möhren, so fällt der Kuhkoth schlechter aus als bei dürrem Futter.

Es ist schwierig, die Zahl der Stücke anzugeben, welche man in einem gegebenen Volumen Kuhkothbad passiren kann; sie hängt von der Stärke und der Säure der Mordants, so wie von der Beschaffenheit des Musters ab und schwankt zwischen 20 und 60. Die Dauer der Eintauchung muß je nach der Konzentration der Mordants und der Natur des Verdickungsmittels modifizirt werden. Auch die Temperatur muß sich nach diesen Stoffen richten, sie muß bei Stärke und Mehl höher sein als bei Gummi. Gewöhnlich wendet man eine zwischen 45° und 100° liegende Temperatur an.

Stoffe mit schweren Mustern, deren Mordant mit Stärke oder

Mehl verdickt ist, werden gewöhnlich zweimal durch das Kuhkothbad genommen und dazwischen einmal tüchtig ausgewaschen. Ein starker und saurer Mordant ist schwieriger zu kuhkothen und zu reinigen als ein neutraler Mordant, namentlich wenn er in Krapp gefärbt werden muß.

In gewissen Fällen setzt man, wenn man in starken Mordants geklotzte oder sehr reich bedruckte Zeuge durch das Kuhkothbad nimmt, etwas Kreide oder doppelt kohlensaures Kalium hinzu, um die freie Essigsäure, welche sich in der Flüssigkeit anhäuft, zu neutralisiren, weil sonst durch diese ein Theil des Mordants der letzten Stücke wieder aufgelöst würde. Bei schwachen Mordants, namentlich für Rosa, ist eine zu hohe Temperatur und eine zu beträchtliche Menge Kuhkoth entschieden nachtheilig.

Das Gelingen der Operation, d. h. die richtige und gleichmäßige Einwirkung der Kuhkothbades, ist noch besonders von der Art und Weise abhängig, wie man die Stücke eintaucht. Ein Theil des Mordants hat sich nämlich noch nicht mit dem Stoffe verbunden, namentlich bei solchen Drucken, die viel starken Mordant erfordern, oder bei geklotzten Stoffen. In diesen Fällen ist es nothwendig, daß die Stücke regelmäßig und ohne Unterbrechung, sowie gut ausgespannt, ohne Falten und so schnell als möglich durch das Kuhkothbad hindurchgezogen werden; denn in dem Augenblick, wo das warme Wasser in das Zeug eindringt, wird die Essigsäure ausgetrieben; würde das Eintauchen zu langsam ausgeführt, so würden die Essigsäure und der Mordant, welcher nicht mit dem Stoffe verbunden ist, sich ausbreiten und Zeit haben, das schon verbundene Aluminiumhydroxyd aufzulösen, wodurch Ungleichheiten und schwache Farben entstehen. D. Koechlin hat dies durch direkte Versuche bewiesen. Läßt man auf das Zeug vor dem Eintritt in das Bad einen Tropfen Wasser fallen, so entsteht auf dieser Stelle bei dem Färben ein Fleck, weil die Flüssigkeit des Kuhkothbades auf die nasse Stelle erst wenn sie das Wasser verdrängt hat, also weder so stark noch so schnell wirken kann. Unterbricht man die Bewegung des Zeuges beim Hindurchnehmen, so steigt das Wasser durch die Kapillarität etwas über die Oberfläche des Bades in die Höhe und es entsteht hierdurch ein Streifen.

Nach dem Behandeln im Kuhkothbade werden die Stücke mehrmals sehr sorgfältig ausgewaschen, um die letzten Theile des Verdickungsmittels fortzuschaffen.

Man hat verschiedene Stoffe, welche eine ähnliche Wirkung zu

haben scheinen und mit denen man dieselben Resultate erreicht, als Ersatzmittel für den Kuhkoth vorgeschlagen.

In gewissen Fabriken hat man mit Erfolg **Kleienbäder**, d. h. Abkochungen von Weizenkleie in Wasser, angewendet. Die Gegenwart von phosphorsauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden, welche in allen Getreidekörnern vorkommen, sowie die darin enthaltenen eiweißartigen Körper erklären diese Wirkung vollkommen; außerdem wirkt die Kleie noch als unlösliche Substanz, nämlich mechanisch. Da die Kleie das Zeug nicht so stark färbt wie der Kuhkoth, so ist sie namentlich für zarte Nüancen zu empfehlen.

Das Kleienbad besteht aus 50 bis 60 Liter Kleie auf 3000 Liter Wasser.

Unter dem Namen **Kuhkothsalz** ist im Jahre 1839 von **Mercer** und **Blyte** aus England ein Surrogat in die Praxis eingeführt worden; es besteht aus phosphorsaurem Natrium und Calcium oder arsensaurem Natrium und Calcium (50 bis 80 Gramm per Hektoliter). Wenn die bei der Anwendung dieses Salzes erzielten Resultate oft widersprechend waren, so rührt dies offenbar daher, daß man die dabei mitwirkenden Bedingungen, die Temperatur, die Konzentration und die Dauer der Einwirkung nicht gekannt hat, ferner auch von der wechselnden Zusammensetzung des Kuhkothsalzes, wie sie für den jedesmaligen Zweck erforderlich ist.

Im Allgemeinen bringt das Kuhkothsalz bedeutend dunklere Nüancen hervor als der Kuhkoth, was leicht durch die vollständigere Sättigung der Mordants erklärlich ist.

Ferner hat man zur Befestigung der Mordants vorgeschlagen:

Ammoniakgas (**Wesserling**) bei essigsaurer Eisenbeize für Violet.

Zweifach-kohlensaure Alkalien.

Natronwasserglas. Durch diese Verbindung ist das Kuhkothen nach und nach fast vollständig verdrängt worden, und je besser man die zu seiner Anwendung erforderlichen Bedingungen kennen lernt, desto mehr ersetzt es den Kuhkoth, selbst bei Artikeln, wo es früher ausgeschlossen zu sein schien.[1] Es wirkt hauptsächlich sättigend und fixirt die ganze Thonerde des Mordants, indem es dieselbe auf der Faser niederschlägt, noch bevor sie Zeit hatte, sich davon loszulösen.

Beispiel des Wasserglasbades bei Krappartikeln.

Die Stücke passiren in zwei Minuten durch zwei auf 40° R. erwärmte Kufen, von denen jede enthält:

1) Für Weißboden mit braunen und rothen, schwarzen und rothen, braunen, rosa und rothen Mustern

2800 Liter Wasser
85 „ Natronwasserglas von 10° B.;

2) Für Violet und Schwarz, Schwarz allein und Violet allein

2800 Liter Wasser
60 „ Natronwasserglas von 10° B.

Sollten nach dem Färben die Stücke zu dunkel werden, so müßte man sie einem zweiten Bade unterwerfen (36 Liter Kuhkoth auf 900 Meter Zeug, 30 Minuten lang bei 30° bis 45° R.).

Beispiel des Kuhkothbades bei Garancinartikeln.

Man kuhkothet alle oxydirten Stücke für Garancin zweimal.

Für Schwarz, Grau, Catechu, Roth und Braun:

Erstes Kuhkothen. — Das Stück passirt in zwei Minuten nach einander durch drei mit Rollen versehene Kufen, welche angesetzt sind mit

die erste	die zweite und dritte
1400 Liter Wasser	2800 Liter Wasser
12,50 Kilogr. Kreide	35 Kilogr. Kuhkoth
40 „ Kuhkoth.	11—14 „ Quercitron.
—	—
30° Réaumur.	65° Réaumur.

Zweites Kuhkothen. — Zwölf Stücke werden auf einmal in einer Kufe eine halbe Stunde lang bei 50° R. behandelt. Das Bad enthält:

1200 Liter Wasser
20 Kilog. Kuhkoth
6 „ Quercitron
2 „ Sumach.

Für Braun allein, Schwarz allein, Grau und Braun allein, Roth und Schwarz, Braun und Schwarz, Braun und Roth, Braun und Catechu, Braun und Violet geschieht das erste Kuhkothen in den drei Kufen mit Rollen, welche angesetzt sind mit

die erste	die zweite und dritte
1400 Liter Wasser	2800 Liter Wasser
30 Kilogr. Kuhkoth	25 Kilogr. Kuhkoth
10 „ Kreide.	23,50 „ Quercitron.
—	—
30° Réaumur.	65° Réaumur.

Das zweite Kuhkothen (zwölf Stücke auf einmal) geschieht in einer Kufe, welche enthält:

1200 Liter Wasser
25 Kilogr. Kuhkoth
10 „ Quercitron

59° Réaumur; eine halbe Stunde.

Für Braun und Violet allein nimmt man etwas weniger Quercitron.

Bei Garancinartikeln kann man das Kuhkothen auch durch eine Behandlung mit Natronwasserglas ersetzen, doch müssen dann die Stücke stark gechlort werden.

Das Kuhkothen mit Salmiak läßt sich nur bei Aluminatbeizen anwenden.

Das Färben mit Krapp.

Das Färben mit Krapp erfordert ganz besondere Sorgfalt, und bei einem großen Betriebe ist es nothwendig, alle Bedingungen genau zu beobachten, wenn man den Farbstoff vollständig ausnutzen und möglichst satte, lebhafte, gleichmäßige und ächte Farbentöne erzielen will. Kleinere Stücke mordancirtes Zeug braucht man nur eine Stunde lang in ein Bad aus Krapp und Wasser (1 Liter Wasser auf 12 Gramm Krapp) einzutauchen und die Temperatur nach und nach eine Stunde lang, zuletzt bis zum Kochen zu steigern, während man das Zeug fortwährend umrührt, damit die Farbe möglichst gleichförmig wird. — Die Farbstoffe des Krapps lösen sich auf und bilden, indem sie sich mit den Metalloxyden der Mordants verbinden, verschieden gefärbte Lacke, je nach der Natur und der Menge der auf dem Gewebe fixirten Verbindung.

Wenn es sich in der Praxis darum handelt, einen bestimmten Farbenton und eine konstante Intensität zu erhalten, so muß der Fabrikant die verschiedenen Umstände, welche auf das Resultat einen Einfluß ausüben, wie die Zusammensetzung des angewendeten Wassers, ferner den Gehalt und die Natur der Farbmaterialien, berücksichtigen.

Die Krappsorten aus verschiedenen, ja sogar aus denselben Lokalitäten verhalten sich beim Färben nicht gleich; diese Unterschiede können theils von der Bodenbeschaffenheit, theils auch von fremden Substanzen herrühren, welche betrügerischer Weise hinzugesetzt sind. Auch die verschiedenen, aus dem Krapp dargestellten Handelsprodukte zeigen sich

so abweichend von einander, daß man nicht beliebig das eine statt des anderen verwenden kann. Wir werden deshalb in Folgendem die einzelnen Umstände genauer durchgehen und die besten Bedingungen der Zeit, der Temperatur, des Erhitzens u. s. w. festzustellen suchen.

Die Kunst der Krappfärberei hat heut zu Tage einen so hohen Grad von Vollkommenheit erreicht, daß eine noch weitere Vervollkommnung kaum wahrscheinlich ist. Der weiße Grund der Stücke besitzt untadelhafte Reinheit, und die rosa, rothen, lila, violetten und schwarzen Farben sind lebhaft und sehr glänzend.

Die Einführung der Harzseife hat das Reinigen und das Bleichen des Grundes nach dem Färben bedeutend erleichtert. Durch gründlicheres Studium der Mordants, der bei ihrer Befestigung stattfindenden Prozesse und durch die Ersetzung des Kuhkothes durch kieselsaures Natrium in sehr vielen Fällen ist man dahin gelangt, die Metalloxyde regelmäßiger und vollständiger zu fixiren. In der Färberei selbst verdankt man die Fortschritte den neueren in die Praxis eingeführten Krappprodukten, Krappblumen, Alizarine commerciale, Garancin, Rochleder'sches und Pernod'sches Krappextrakt. Auf der Industrieausstellung in Paris im Jahre 1867 waren Proben von bedruckten Kattunen ausgestellt (von Leitenberger und Pernod), welche alle anderen Leistungen in diesem Artikel weit übertrafen. Auch beim Aviviren hat man mit Erfolg energischere und schneller zum Ziele führende Mittel angewendet.

Nach der Erfahrung aller Praktiker erfordert das Färben mit Krappblumen, Garancin und den analogen Präparaten weit weniger Sorgfalt und Regelmäßigkeit in der Leitung der Operation als das mit gewöhnlichem Krapppulver. Wir wollen uns deshalb vor allem mit diesem letzteren beschäftigen.

In einer denkwürdigen Arbeit über den Krapp hat Schlumberger nach und nach die günstigsten Bedingungen zum Gelingen der Operation festgestellt. [1]) Um gute reine Farben zu erhalten, muß das Gewebe gut präparirt, sorgfältig gereinigt, und der Mordant vollkommen befestigt sein.

Dauer des Färbens. — Das Färben in Krapp kann, abgesehen von den Kosten an Brennmaterial, Zeit und Arbeitslohn, mit Vortheil bis auf 6 Stunden Dauer ausgedehnt werden; da aber der hierbei erzielte Gewinn an Farbstoff durch jene Kosten theilweise aufgehoben wird, so muß man 4 Stunden als die geeignetste Zeit an-

[1]) Bulletins de la société industrielle de Mulhouse, Bd. VIII, pag. 327.

nehmen, wobei man die Farbflotte während der letzten 30 Minuten bis zum Kochen erhitzt. Außerdem hat man die Beobachtung gemacht, daß in 8 Stunden beim Erwärmen auf 50° mehr Farbstoff ausgezogen wird, als bei 3 Stunden lang fortgesetztem Kochen. Diese Resultate erhält man sowol bei Elsasser wie Avignoner Krapp. Eine Dauer von 6 bis 8 Stunden ist nicht so vortheilhaft, weil die dabei erhaltenen Farben dem Aviviren weniger gut als die in kürzerer Zeit hergestellten widerstehen.

Menge des anzuwendenden Wassers. — Die von Schlumberger in kleinem Maßstab angestellten Versuche haben als das günstigste Verhältniß des Krapps zum Wasser das Verhältniß 1:80 — also 1 Th. Krapp auf 80 Th. Wasser — herausgestellt. Nimmt man weniger Wasser, z. B. 20 Th., so vertragen die Farben das Aviviren nicht so gut. Wir werden indessen sehen, daß diese Verhältnisse im Großen nicht innegehalten werden, und daß man sich im Allgemeinen konzentrirterer Bäder bedient, um die Heizkosten und die Zahl der Kufen zu vermindern.

Beschaffenheit des Wassers. — Der Einfluß der im Wasser enthaltenen Calciumsalze macht sich, je nach der Art des Krapps, in verschiedener Weise geltend. So wird bei Elsasser Krapp, welcher sauer ist und, um ächte Farben zu geben, selbst den Zusatz einer bestimmten Menge Kreide erfordert, ein kalkhaltiges Wasser keinen sehr empfindlichen Verlust veranlassen, während bei Avignoner Krapp, der bekanntlich schon Kalk enthält, durch ein solches Wasser beträchtlicher Verlust verursacht werden würde. In den Gegenden, wo das Wasser Calciumsalze — kohlensaures oder schwefelsaures Calcium — enthält, ist es gerathen, dasselbe durch zweckmäßige Mittel zu reinigen oder es durch das Kondensationswasser der Dampfmaschinen zu ersetzen.

Temperatur. — Die Versuche von Schlumberger haben bewiesen, daß es in ökonomischer Hinsicht vortheilhafter ist, die Stücke in ein Farbebad zu bringen, das schon vorher auf 60° erhitzt wurde. In der Praxis kann man aber nicht in dieser Weise verfahren; denn es wäre ein Ungleichwerden der Nüance nicht zu vermeiden, wenn man die Stücke in ein heißes Bad brächte, und besonders bei einer Temperatur, wo das Färben am meisten vorschreitet; übrigens widerstehen die Farben, welche man durch ein bei höherer Temperatur ausgeführtes Färben erhält, den Operationen des Avivirens nicht so gut als die, welche ein bei niederer Temperatur, wie 20°, 30° oder 40° begonnenes Färben liefert, außerdem werden die ersteren beim Aviviren so ziemlich auf die Intensität der letzteren reduzirt.

Hier wirft sich naturgemäß die Frage auf: welches ist die geeignetste Temperatur, um allen Farbstoff auszunutzen? Einige Chemiker behaupten, daß es besser sei, wenn man bis zum Kochen erhitzt; nach Schlumberger kann man jedoch bei Anwendung von Avignoner Krapp bei 50° und bei Elsasser Krapp bei 80° die Flotte ebenso vollständig erschöpfen wie bei 95°, vorausgesetzt, daß man das Färben lange genug fortsetzt (8 Stunden).

Das Kochen ist zwar der Befestigung des Farbstoffs sehr günstig, nur leidet dadurch die Lebhaftigkeit der Farben, weshalb oft diese Temperatur verworfen wird. Man muß beim Färben mit Krapp sein Hauptaugenmerk darauf richten, die Temperatur des Bades allmälig zu steigern und dann gleichbleibend zu erhalten, da ein plötzliches Abfallen der Temperatur, wenn man sie auch nachher wieder steigert, stets erhebliche Verluste verursacht.

Schlumberger hat gefunden, daß, wenn man ein 55° warmes Bad auf 30° erkalten läßt, es hierauf von neuem bis auf 70° erhitzt und bis auf 40° abkühlt und schließlich bis zum Kochen erhitzt, dasselbe einen Verlust von 42 Prozent seiner Färbekraft erleidet. Es ist schwierig, eine genaue Erklärung für diese eigenthümliche Erscheinung zu geben; da sich dieselbe bei den Krappblumen und dem Garancin nicht zeigt, so ist offenbar, daß die löslichen Theile des Krapps hierbei einen thätigen Antheil haben. Längeres Weichenlassen des Krapps im Wasser vor dem Färben hat sich nicht als vortheilhaft erwiesen und giebt zu sehr merklichen Verlusten von Farbstoff Veranlassung; letzterer wird dadurch nicht etwa zerstört — denn wir haben gesehen, daß er selbst Gährung und eine ziemlich weit vorgeschrittene Fäulniß aushält — sondern gewissermaßen nur maskirt.

Rührt man gepulverten Avignoner Krapp mit Wasser von 0° an und filtrirt, so erhält man eine dunkelbraungefärbte Flüssigkeit, welche auf die gewöhnliche Art erhitzt, eine Probe von mordancirtem Zeug sehr gut färbt. Wendet man hingegen Wasser von 30° an, so erhält man eine klare Flüssigkeit, welche beim Färben beinahe gar nichts abgiebt. Unter denselben Umständen giebt Elsasser Krapp Flüssigkeiten, die beinahe gleich stark färben, er mag in Wasser von 0° oder 30° eingeweicht worden sein.

Die bei der Untersuchung erhaltenen Resultate sind folgende:

46 Gramm Krapp wurden 15 Minuten lang in dem 32fachen Gewicht destillirten Wassers eingeweicht, filtrirt und das Filtrat und

der Rückstand auf seine färbende Kraft untersucht. Hierbei ergab sich bei Anwendung von:

		Avignoner Krapp	Elsasser Krapp
Wasser von 0°:	Das Filtrat färbte wie	6 Gr. Krapp	9 Gr. Krapp
	Rückstand „ „	30 „ „	
	Verlust	10 „ „	
Wasser von 30°:	Das Filtrat färbte wie	1 „ „	5 „ „
	Rückstand „ „	28 „ „	
	Verlust	17 „ „	

Diese Zahlen sind auffallend. Man kann als Erklärung annehmen, daß die Glukoside des Avignoner Krapps, der neutral oder alkalisch ist, bei 0° wenigstens einige Zeit lang sich unverändert halten können, während sie sich bei 30° schnell in unlöslichen Farbstoff verwandeln. — Beim Elsasser Krapp, welcher sauer ist, tritt diese Zersetzung nicht so schnell ein, weshalb diese Erscheinungen weniger scharf sind.

Quantität des zum Färben zu verwendenden Krapps. — Es ist schwierig, die zum Färben eines Stückes nöthige Menge Krapp für leichte, mittlere und sehr schwere Muster genau festzustellen; sie richtet sich danach, ob der Druck mehr oder weniger tief eingedrungen ist, ob die Oxydation und die Befestigung mehr oder weniger vollkommen ausgeführt wurde, ob das ursprüngliche Bleichen mehr oder weniger gut oder der Mordant stärker oder schwächer ist.

Der allgemeinen Regel nach müssen die Mordants gesättigt sein, und folglich richtet sich ihre Stärke nach der gewünschten Nüance. Wenn man zu starke Mordants gebraucht und dieselben nicht völlig sättigt, so läuft man Gefahr, Ungleichheiten zu erhalten. Um diesem Uebelstand zu begegnen, heftet man an eins der zu färbenden Stücke Proben, welche streifenweise mit der zum Mordanciren der Stoffe verwendeten Beize bedruckt sind. Man kann daran stets sehen, ob zu viel oder zu wenig Krapp in der Farbflotte enthalten ist.

H. Schlumberger hat beobachtet, daß man die Mordants bis zu einem gewissen Grade mit einem Ueberschuß von Krapp übersättigen kann, ohne der Lebhaftigkeit der Farbentöne zu schaden, vorausgesetzt, daß man stets eine Quantität Wasser gebraucht, welche zu der Menge des angewendeten Krapppulvers im richtigen Verhältniß steht; im anderen Falle würde man, wenn man gewisse Grenzen überschreitet, nach dem Aviviren unansehnliche und trübe Farben erhalten.

Der Zutritt der Luft beim Färben ist ohne schädliche Wirkung.

Das Material, aus dem die Gefäße angefertigt sind, hat auf die erlangten Resultate einen großen Einfluß, wenn man über freiem Feuer oder im Wasserbade erwärmt. Bei Metallgefäßen bemerkt man beim Erhitzen über freiem Feuer oder im Wasserbade stets Verluste von ungefähr 40 Prozent. Diese Verminderung tritt aber nicht ein, wenn man dieselben mit Dampf erwärmt. Ein Verlust ist auch dann nicht bemerkbar, wenn man mit Krappblumen, Garancin und den Extrakten arbeitet; er rührt folglich von dem Einfluß her, welchen die löslichen Theile des Krapps ausüben.

Im Allgemeinen haben die Zusätze zu dem Farbebade, welche man hinzuzufügen versucht hat, um das Färbevermögen des Krapps zu erhöhen und eine größere Menge seiner wirksamen Bestandtheile in Thätigkeit zu setzen, keine günstigen Resultate ergeben. In der bereits erwähnten Abhandlung von H. Schlumberger, welche auch Persoz in seinen Traité de l'impression aufgenommen hat, findet sich eine große Reihe von chemischen Produkten, die von einem deutschen Chemiker untersucht sind, um ihre Wirkung auf das Farbebad nachzuweisen. Wir wollen über diese Versuche hinweggehen, da sie weder praktisches noch wissenschaftliches Interesse haben, und verweisen den Leser deshalb auf die Originalarbeit. [1])

Wir müssen jedoch auf die vortheilhafte Wirkung aufmerksam machen, welche nach den Beobachtungen von Ed. Schwartz der Zusatz einer geringen Menge oxalsaures Ammonium ausübt. Man kann annehmen, daß hierbei eine doppelte Zersetzung zwischen dem oxalsauren Ammonium und den Calciumsalzen des Krapps (kohlensaures und pektinsaures Calcium) stattfindet. Der mit diesen Salzen verbundene und von ihnen zurückgehaltene Farbstoff wird also frei gemacht.

Ein Zusatz von Alkalien und Kreide kann zu Verlusten Veranlassung geben oder von Nutzen sein, je nach der zugesetzten Menge und der natürlichen Beschaffenheit des Krapps; der Elsasser Krapp, welcher sauer und kalkfrei ist, verträgt, wie wir bereits oben angeführt haben, einen Zusatz von Alkalien und namentlich Kreide zur Farbflotte sehr gut und bedarf desselben sogar, wenn die Farben ächt werden sollen.

Es dürfte hier die geeignetste Stelle sein, über die Rolle zu sprechen, welche die Kreide beim Färben spielt. Die vergleichenden

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. VIII, pag. 293—360. Persoz, Traité de l'impression des tissus, Bd. II, pag. 503 ff. — Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen, 1835, pag. 238. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LVII, pag. 464.

Versuche von H. Schlumberger mit Elsasser Krapp mit und ohne Zusatz von Kreide, sowie mit Avignoner Krapp, welcher selbst schon kohlensaures Calcium enthält, sind sehr wichtig und lassen keinen Zweifel mehr über die Nützlichkeit dieses Körpers obwalten.

Avignoner Krapp giebt ächte Farben, welche die Operationen des Avivirens sehr gut aushalten. — Elsasser Krapp giebt ein gleiches Resultat, vorausgesetzt, daß man mit Zusatz von kohlensaurem Calcium gefärbt hat; im anderen Falle besitzen die Farben wenig Aechtheit und sind beim Aviviren nicht haltbar. Haußmann kannte übrigens diese Thatsachen schon lange vor den Arbeiten Schlumberger's.

Trotz des Widerspruches von Robiquet [1]), welcher die Wirksamkeit der Kreide leugnen will, müssen wir versuchen, die zweifellos nützliche Wirkung derselben zu erklären. Zwei Fälle können stattfinden: entweder dient die Kreide schon an sich dazu, die Farben haltbar zu machen, oder sie hat nur den Zweck, die Säure des Krapps abzustumpfen. Im letzteren Falle würde es also schon ausreichen, die genau erforderliche Menge Kreide hinzuzusetzen, um die Säure zu neutralisiren.

Die Erfahrung stimmt jedoch mit dieser letzteren Annahme nicht überein: Um haltbare Farben mit Krapp zu erhalten, muß man einen Ueberschuß von Kreide hinzusetzen. Auf die alten Versuche Koechlin's sich stützend, nach welchen die mit zwei verschiedenen Mordants und einem Farbstoff dargestellten Farben ächter und haltbarer sind als mit einem einzigen, nimmt Schlumberger an, daß sich der Kalk auf den mordancirten Stellen niederschlägt und hierdurch zur Entstehung eines binären Lacks Veranlassung giebt, welcher eine größere Aechtheit besitzt als der einfache Thonerdelack.

Wenn man auf einen Druck von Zinnoxyd einen zweiten Druck von einem Thonerdemordant paßt und mittelst einer Säure an einigen Stellen die auf dem Zeuge befestigten Mordants entfernt, so bemerkt man nach dem Reinigen, Walken, Färben in Krapp und Aviviren, daß die saure Aetzbeize den Thonerdemordant und den Zinnoxydmordant überall, wo dieselben isolirt waren, sehr leicht fortgeschafft hat, während an den Stellen, wo sie übereinandergelagert waren, keine gleiche Einwirkung stattgefunden hat. Beim Verlassen der Farbflotte ist die Nüance auf dem Doppelmordant ebenso intensiv wie diejenige, welche die Einwirkung der Säure nicht erlitten hat.

---

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. X, pag. 47; Bd. VIII, pag. 401. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LV, pag. 136.



Außerdem bemerkt man, daß alle Theile auf dem Thonerde-Zinnoxydmordant weit dunkler und ächter sind als die, welche man mit jedem der Mordants für sich erhalten hat; dies geht so weit, daß wenn man das Aviviren bis zur theilweisen Zerstörung dieser letzteren Farben fortsetzt, die des zusammengesetzten Mordants noch dieser energischen Einwirkung widerstehen.

Nachstehende Versuche unterstützen diese Ansicht Schlumberger's.

Ein weißes Zeug wurde in essigsaurem Aluminium geklotzt. Der Mordant wurde befestigt, gekuhkothet und in Avignoner Krapp gefärbt und avivirt. Hiervon wurden Proben von 50 Quadratcentimetern zu Asche verbrannt und der Kalk- und Thonerdegehalt bestimmt.

	Kalk	Thonerde
1) Weißer Kattun	0,01 Gramm	0 Gramm
2) Weißer Kattun durch Kreidewasser unter denselben Bedingungen wie während des Färbens durchgenommen und hierauf mit sehr schwach mit Essigsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen	0,01 "	0 "
3) Mordancirtes und gewaschenes Zeug	0,005 "	1,25 "
4) Dasselbe in Elsasser Krapp gefärbt	0,06 "	1,27 "
5) Dasselbe in Elsasser Krapp gefärbt und avivirt	0,05 "	0,42 "
6) Dasselbe in Avignoner Krapp gefärbt	0,23 "	1,28 "
7) Dasselbe in Avignoner Krapp gefärbt und avivirt	0,17 "	0,21 "
8) Dasselbe in Elsasser Krapp mit einem Sechstel Kreide gefärbt	0,23 "	1,29 "
9) Dasselbe in Elsasser Krapp mit einem Sechstel Kreide gefärbt und avivirt	0,20 "	0,25 "
10) Dasselbe ungefärbt, durch Kreidewasser genommen und hernach mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen	0,005 "	

Hieraus sieht man, daß mordancirter und nicht mordancirter weißer Kattun beim Passiren durch Kreidewasser keinen Kalk aufnehmen oder denselben wenigstens nicht nach dem Auswaschen mit essigsäurehaltigem Wasser zurückhalten kann; während des Färbens hingegen wird Kalk niedergeschlagen und nach dem Aviviren ist das Verhältniß der Thonerde zum Kalk: 2 Atome der ersteren auf 3 Atome der letzteren Base.

Hiernach würde sich eine Verbindung von der Formel bilden:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\text{VI}}{(Al_2)} \\ \overset{\text{II}}{Ca_3} \end{matrix}\right\} O_6 \ (?)$$

Während des Färbens löst sich das Calciumalizarat und schlägt sich auf den mordancirten Stellen des Gewebes nieder. Durch das Aviviren wird Kalk und namentlich Thonerde entfernt, und es scheint eine bestimmte Verbindung von Alizarin, Kalk und Thonerde zurückzubleiben.

Die Analyse der eisenoxydhaltigen Farben bewies ebenso die Existenz einer Verbindung von Kalk mit dem Mordant und dem Farbstoff während des Färbens in kalkhaltigem Krapp.

Die Mehrzahl der oben angeführten Beobachtungen beziehen sich nur auf den Krapp und kommen von der Einwirkung der löslichen Theile desselben her. Bei Krappblumen und Garancin sind Unregelmäßigkeiten beim Erhitzen, die Beschaffenheit der Gefäße und eine Menge von anderen Umständen auf den Gang der Operation ohne Einfluß.

Im Allgemeinen können die Blumen den Krapp bei allen zum Aviviren bestimmten Artikeln ersetzen; man zieht indessen bisweilen den Krapp vor, z. B. bei Stücken, die mehrere Abstufungen von Rosa enthalten. Die Krappblumen werden zum Färben von Violet und Schwarz angewendet. Für Roth und Schwarz gebraucht man eine Mischung von Krappblumen und Krapp; mit Krapp gemischt, geben die Blumen ein intensiveres Schwarz, als wenn sie allein angewendet werden.

In den Fabriken geschieht das Färben mit Krapp in Holzkufen, welche mit einer Haspel versehen sind, die vermittelst einer geeigneten Vorrichtung in kontinuirliche Drehung versetzt wird und über welche das Stück der Breite nach hinübergeht, damit möglichst viel Berührungspunkte zwischen dem Bade und dem Zeuge vorhanden sind. Die Flüssigkeit wird durch Dampf erhitzt. Diese Kufe (s. beigefügte

Zeichnung Fig. 3) dient auch zum Kuhkothen und zum Passiren durch Kleie und Seife.

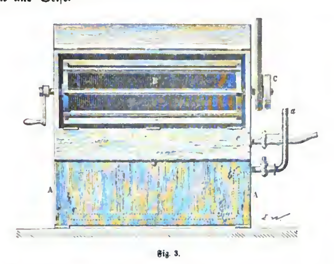


Fig. 3.

Praktische Ausführung der Operation.[1]) — Die praktischen Details des Krappfärbens können in manchen Punkten in den einzelnen Fabriken verschieden sein; auch haben die Zahlen, die wir angeben, nicht absolute Geltung, aber sie können sehr wohl als relativ mustergiltige Beispiele dienen. Wir sprechen hier nur von sehr gut gelungenen Proben, welche durch genaue Beobachtung der gegebenen Vorschriften erhalten wurden.

A. Gewöhnliche Krappfärberei.

Das gekuhkothete Zeug wird ½ Stunde lang im Waschrade gewaschen.

1) Weißboden mit schwarzen und rothen Mustern.

900 Meter Zeug (9 Stücke à 100 Mtr.)

—

10 Kilogramm Krappblumen
10 " Krapp
1200 Liter Wasser.

[1]) Nach Mittheilungen von Imbach und Keller.

Man läßt die Temperatur in 2 Stunden regelmäßig von 15° bis 65° R. steigen und erhält sie ½ Stunde lang auf dem letzteren Punkte. Für schwerere Muster muß man 25 Kilogramm Krappblumen und 25 Kilogramm Krapp auf dieselbe Menge Wasser nehmen.

2) Weißboden mit wenig schwerem braunem Druck.

900 Meter Zeug.

—

7,2 Kilogramm Krappblumen
7,2 „ Krapp
1200 Liter Wasser.

Man färbt 2 Stunden lang; die Temperatur des Bades wird von 30° bis 65° R. gesteigert.

3) Roth und Braun, wenig bedeckter Weißboden.

900 Meter Zeug.

—

20 Kilogramm Krappblumen
20 „ Krapp
1200 Liter Wasser.

Man färbt 2 Stunden lang, indem man von 30° bis 65° R. erwärmt.

4) Weißboden mit wenig Rosa.

900 Meter Zeug.

—

35 Kilogramm Krapp
1200 Liter Wasser.

Man färbt 3 Stunden und erwärmt von 30° bis 60° R.

5) Weißboden mit viel Rosa.

900 Meter Zeug.

—

25 Kilogramm Krapp
1200 Liter Wasser.

Man färbt 3 Stunden. — Temperatur: 30° bis 60° R.

6) Rosa auf rosa Grund.

900 Meter Zeug.

—

72 Kilogramm Krapp
1200 Liter Wasser.

Man färbt 3 Stunden. — Temperatur: 30° bis 60° R.

7) Weißboden mit Violet und Schwarz, leichte Muster.

900 Meter Zeug.

—

15 Kilogramm Krappblumen
15 „ Krapp
1200 Liter Wasser.

Man färbt 2½ Stunde. — Temperatur: 30° bis 70° R.

8) Weißboden mit Violet und Schwarz, mittelschweres Dessin.

900 Meter Zeug.

—

16,6 Kilogramm Krappblumen
16,6 — Krapp
1200 Liter Wasser.

Man färbt 2½ Stunde. — Temperatur: 30° bis 70° R.

9) Violetter Grund mit Violet und Schwarz.

900 Meter Zeug.

—

22 Kilogramm Krappblumen
22 „ Krapp
1200 Liter Wasser.

Man färbt 2½ Stunde. — Temperatur: 30° bis 70° R.

10) Violet, Weißboden, wenig schweres Muster.

900 Meter Zeug.

—

12 Kilogramm Krappblumen
12 „ Krapp
1200 Liter Wasser.

Man färbt 2½ Stunde. — Temperatur: 30° bis 70° R.

11) Violetter Grund.

900 Meter Zeug.

—

40 Kilogramm Krappblumen
40 „ Krapp
1200 Liter Wasser.

Man färbt 2½ Stunde. — Temperatur: 30° bis 70° R.

12) Violet, Roth, Schwarz auf Weißboden, wenig schweres Muster.

900 Meter Zeug.

—

14 Kilogramm Krappblumen
14 „ Krapp
1200 Liter Wasser.

Man färbt 2½ Stunde. — Temperatur: 30° bis 65° R.

13) Violet, Roth, Schwarz, violetter Grund.

900 Meter Zeug.

—

18 Kilogramm Krappblumen
18 „ Krapp
1200 Liter Wasser.

Man färbt 2½ Stunde bei 65° R.

14) Roth, Weißboden, wenig schwere Muster.

900 Meter Zeug.

—

21,60 Kilogramm Krappblumen
1200 Liter Wasser.

Man färbt 2½ Stunde bei 30° bis 65° R.

Je stärker man das Bad erwärmt, um so unangenehmer wird die Nüance der rothen Farben; deshalb wendet man bei den Stücken, welche Roth enthalten, nie eine höhere Temperatur an als 65° R.

15) Schwarz, wenig bedeckter Weißboden.

900 Meter Zeug.

—

9 Kilogramm Krappblumen
9 „ Krapp
1200 Liter Wasser.

Man färbt 1½ Stunde. — Temperatur: 30° bis 70° R.

Bei allen diesen Operationen kann man den Krapp durch Krappblumen ohne irgend einen Uebelstand ersetzen, nur muß man in Rechnung bringen, daß die Krappblumen ein doppelt so großes Färbevermögen als Krapp haben.

Nach dem Färben wäscht man die Stücke 1 Stunde im Waschrade.

B. Garancinfärberei.

Bei der Garancinfärberei fügt man oft aus Sparsamkeitsrücksichten eine gewisse Menge Limaholz, Sapanholz und Sumach hinzu.

Die Stücke, welche viel Braun enthalten, bleiben 2 Stunden in der Flotte, diejenigen, bei denen Roth, Violet, Grau, Schwarz und Catechu vorherrschen, noch ½ Stunde länger.

Man nimmt auf

12 Stücke, reicher Druck:

—

1200 Liter Wasser
12 Kilogramm Garancin
6 " Lima
2,5 " Quercitron.

Man erhitzt von 30° bis 65° R.

Für Schwarz auf Catechuboden.
12 Stücke.

—

1200 Liter Wasser
4,5 Kilogramm Garancin
4,5 " Lima
2 " Quercitron
1,5 " Sumach.

Man erhitzt von 30° bis 52° R.

Für rothen Grund mit Schwarz und Braun.
12 Stücke.

—

9 Kilogramm Garancin
6 " Sapanholz
3 " Sumach.

Man erhitzt von 30° bis 62° R.

Für braunen Grund allein.
12 Stücke.

—

6 Kilogramm Garancin
20 " Lima
4 " Quercitron
4,5 " Granatrinde
1200 Liter Wasser.

Man erhitzt von 30° bis 40° R.

Nach dem Färben wäscht man im Waschrade, um die anhaftenden Pulvertheile zu entfernen.

Das Färben mit Alizarine commerciale geschieht in derselben Weise wie mit Garancin; man gebraucht es nur, wenn in den Mustern Violet vorherrscht.

Das Aviviren.

Die mit Garancin und Alizarine commerciale erhaltenen Nüancen sind rein und schön genug, daß es weiter keiner Operationen bedarf, um den Farben mehr Glanz und Frische zu geben; es ist ausreichend, das Zeug gut auszuwaschen, um den weißen Grund in der erforderlichen Reinheit zu erhalten. Diese beiden Farbstoffe werden nur in ganz gewissen Spezialfällen verwendet und zur Darstellung von Rosa nicht gebraucht.

Die Garancinartikel werden durch Kleie oder Seife genommen.

Die Stücke mit braunem Grund ohne andere Farben und die mit weißem Grund ohne Violet unterwirft man einer Behandlung mit Kleie, wodurch die Farben ein schöneres Ansehen erhalten. Es ist also streng genommen ein Aviviren, allein durchaus nicht mit dem der gewöhnlichen Krappfarben zu vergleichen.

Für braunen Grund ohne Violet nimmt man auf 18 Stücke
1200 Liter Wasser
9 Kilogramm Kleie
2,5 " Kuhkoth.

Temperatur: 45° R.; Dauer der Passage: 30 Minuten. Die Behandlung mit Kleie erfolgt in einer ähnlichen Kufe, wie die beim Färben angewendete.

Für weißen Grund ohne Violet nimmt man auf 18 Stücke
1200 Liter Wasser
9 Kilogramm Kleie
1,5 " Kuhkoth.

Temperatur: 30° bis 45° R.; 30 Minuten lang.

Die durch Kleie genommenen Stücke werden nicht geseift.

Nach dem Kleienbade wäscht man 30 Minuten lang im Waschrade.

Passage durch Seife. — Man seift alle Stücke der Garancinartikel, die Violet enthalten, sowol um die Farbe mehr zu befestigen, als auch sie lebhafter zu machen.

Für die mit viel Violet bedruckten Stoffe nimmt man

1320 Liter Wasser
8 Kilogramm weiße Seife.

Temperatur: 80° R.; Dauer: 1 Minute.

Für alle Stücke, die weniger Violet enthalten, nimmt man:

1320 Liter Wasser
4 Kilogramm weiße Seife.

Temperatur: 80° R.; Dauer: 1 Minute.

Chloriren. — Das Waschen, das Passiren in Kleie oder Seife genügt nicht, um die nicht mordancirten Stellen, welche weiß bleiben sollen, vollständig zu bleichen, und den Farbstoff, welchen sie während des Färbens angenommen haben, zu entfernen; die Menge desselben ist übrigens geringer als beim Krapp. Die Garancinartikel werden zweimal gechlort.

Bei der ersten Behandlung mit Chlor werden die Stücke mit einer sehr schwachen Chlorlösung imprägnirt, worauf sie durch eine große Kufe oder Kasten gehen, welcher Wasserdampf enthält. Durch die oxydirende Einwirkung des Chlors wird die geringe Menge Farbstoff, welche an den weißen Stellen anhaftet, zerstört. Es braucht wol kaum erwähnt zu werden, daß das Chlorbad so schwach sein muß, daß das Gewebe nicht angegriffen wird und die Intensität der Farbe fast gar nicht leidet.

Beim zweiten Chloriren geht das noch einmal mit Chlorlösung befeuchtete Stück über zwölf mit Dampf geheizte Trommeln, wo es getrocknet und vollständig weiß wird.

1) Stücke mit viel Violet.

Lösung für das erste Chlorbad:

50 Liter Wasser
2 " Chlorwasser
16 Gramm Ultramarinblau.

Lösung für das zweite Chlorbad:

16 Liter Wasser
2 " Chlorwasser
2,24 Kilogramm Ultramarinblau.

2) Brauner Grund.

Erstes Chlorbad:

12 Liter Wasser
2 „ Chlorwasser
15 Gramm Ultramarinblau.

Zweites Chlorbad:

16 Liter Wasser
2 „ Chlorwasser
1,12 Kilogramm Ultramarinblau.

3) Doppelgrau.

Erstes Chlorbad:

24 Liter Wasser
2 „ Chlorwasser
15 Gramm Ultramarin.

Zweites Chlorbad:

120 Liter Wasser
2 „ Chlorwasser
1,12 Kilogramm Ultramarin.

4) Stücke mit viel Roth.

Erstes Chlorbad:

40 Liter Wasser
2 „ Chlorwasser
15 Gramm Ultramarin.

Zweites Chlorbad:

40 Liter Wasser
2 „ Chlorwasser
1,12 Kilogramm Ultramarin.

5) Stücke mit schweren Catechumustern.

Erstes Chlorbad:

24 Liter Wasser
2 „ Chlorwasser
15 Gramm Ultramarin.

Zweites Chlorbad:

60 Liter Wasser
2 " Chlorwasser
1,12 Kilogramm Ultramarin.

Die oben erwähnten Farben mit weißem Grund erhalten dasselbe Chlorbad allein ohne Ultramarin.

Die Einrichtung des Apparates zur Behandlung des Zeuges mit Chlorlösung ist aus der untenstehenden Zeichnung (Fig. 4) ersichtlich.

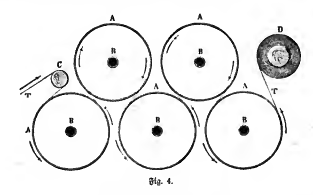


Fig. 4.

Das mit Chlor imprägnirte Gewebe geht von T aus über die Spannungswalze C; A sind die Trommeln zum Trocknen; B sind röhrenförmige Walzen zum Einleiten des Dampfes; D ist der Cylinder, auf den sich die Stücke aufrollen.

Das Chloriren der Garancinartikel, welches das ursprüngliche Auslegen auf die Wiese wegen der Schnelligkeit, mit der man dieselben Resultate wie früher erzielt, höchst vortheilhaft ersetzt, wurde zum ersten Mal in der Fabrik von Blech, Steinbach und Mantz im Frühjahr 1847 angewendet. Fast gleichzeitig wurde es in der Fabrik von Schwartz-Huguenin entdeckt und verbreitete sich von da aus sehr schnell im Elsaß und in Deutschland.

Beim Weißmachen des Grundes der Garancinartikel durch Chlor ist es ein glücklicher Umstand, daß die nicht bedruckten Stellen sich mehr benetzen als die gefärbten. Es folgt hieraus, daß das Chlor auf alle weiß gebliebenen Stellen mit größerer Intensität einwirkt. Wegen dieser Eigenschaft der aufgedruckten und gefärbten Mordants, sich schwieriger zu benetzen als die weißen Stellen, kann man den Grund von Stücken, auf denen Campecheholz-, Catechu-, Cochenille-

farben u. s. w. angebracht sind, durch Bedrucken mit Chlorlösung weiß machen, was mittelst Passiren durch ein selbst sehr schwaches Chlorbad nicht geschehen könnte, ohne daß diese Farben sehr verändert würden.

In vielen Fabriken ersetzt man das Chlorwasser durch eine schwache Lösung von unterchlorigsaurem Calcium oder Natrium, indem man ungefähr ½ Centiliter des 8° B. starken Bleichmittels per Meter Zeug hinzugiebt.

Die Erfahrung hat bewiesen, daß es vortheilhafter ist, die Stücke durch Bedrucken mit der Millepointwalze (einer punktirt gravirten Walze) zu klotzen und sie unmittelbar darauf über mittelst Dampf erhitzte Platten weggehen zu lassen und dadurch zu trocknen, wie wir dies auch oben angeführt haben.

Je nach dem Gestech der Walzen und der Art und Weise zu trocknen, wird das Chlorkalkbad in einer Stärke von ½, 2 oder 3° B. angewendet. In einigen englischen Fabriken hat man eine Behandlung mit Chlor in der Kälte vorgeschlagen; diese besteht darin, daß man mit der Millepointwalze Chlorkalk oder Chlornatron von ½ oder 1° B. und hierauf angesäuertes Wasser (Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w.) aufdruckt und es alsdann, ohne zu trocknen, durch Wasser passirt und auswäscht. Diese Methode ist indeß nicht vortheilhaft. [1])

Nach dem Chloriren braucht man die Gewebe nur noch mit Kartoffel- oder Weizenstärke oder gleichzeitig mit beiden und Ultramarinblau zu appretiren.

Schönen und Reinlegen der Krappartikel.

Beim Verlassen der Krappflotte ist der Grund der Stücke ziemlich stark mit Farbe beladen; die Nüancen sind trübe, ohne Glanz und ohne Lüster und besitzen noch nicht den gewünschten Grad der Aechtheit. Die Operationen, durch die man zu den schönen, von der heutigen Industrie erreichten Resultaten gelangt, sind ziemlich mannichfaltig und bei den einzelnen Artikeln verschieden. Roth und Violet können nicht dieselben chemischen Agentien vertragen; bei den Stücken, welche beide

---

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXVII, pag. 32 ff.; Bd. XXVIII, pag. 418 ff. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXLII, pag. 218. — Polytechnisches Centralblatt, 1857, pag. 533.

Farben enthalten, muß deshalb die eine von ihnen hinsichtlich ihrer Schönheit eine Einbuße erleiden.

Bis zu Ende des vorigen Jahrhunderts war es Gebrauch, die ausgespülten Stücke mehrere Wochen auf dem Bleichplan der Einwirkung der Sonnenstrahlen, der Luft und der Feuchtigeit auszusetzen. Wenn sie anfingen zu bleichen und die Farben schwach wurden, nahm man sie fort und ließ sie in Kleienwasser sieden; hierdurch erhielt man nur sehr mittelmäßige Resultate, sowol hinsichtlich der Weiße des Grundes als auch der Schönheit der Farben. Heut zu Tage hat das Aviviren so bedeutende Fortschritte gemacht, daß man damit vollkommen zufrieden sein kann.

Die Anwendung von Seife zum Aviviren datirt von Anfang dieses Jahrhunderts. D. Koechlin benutzte sie seit dem Jahre 1804. Nach der Behandlung mit warmer oder kochender Seife wurden die Stücke auf die Wiese ausgelegt. Man kannte auch damals schon die nützliche Wirkung des Chlors. [1])

Neueres Aviviren. — Erst durch mehrere Entdeckungen, welche theils nach vielen Versuchen, theils aber auch durch Zufall gemacht wurden, gelang es, das jetzt allgemein übliche Verfahren aufzufinden, das wir im Nachstehenden kurz wiedergeben und, soweit möglich, theoretisch erklären wollen.

Aviviren von Rosa allein und Roth allein.

Die hierbei angewendeten Operationen sind in den verschiedenen Fabriken verschieden; gewöhnlich indeß benutzt man Seifenlösungen und saure Bäder von Zinnkomposition und beendet das Aviviren schließlich durch Kochen in einem verschlossenen Kessel mit Sodasalz und Seife.

1) Seifenbad.

900 Meter Zeug.

—

1200 Liter Wasser
4 Kilogramm weiße Marseiller Seife.

Temperatur: 45° R.; Dauer ¾ Stunden.

2) Auswaschen im Waschrade.

---

[1]) Persoz, Traité de l'impression des tissus, Bd. II, pag. 519. — Muspratt, Technische Chemie, Bd. II, pag. 955.

3) Zinnkomposition.

300 Meter Zeug.

—

800 Liter Wasser

1,5 „ salpetersalzsaures Zinn.

Temperatur: 45° bis 50° R.; Dauer: 15 bis 20 Minuten.

4) Waschen im Waschrade.

5) Zweites Seifenbad.

900 Meter Zeug.

—

1200 Liter Wasser

3 Kilogramm Seife.

Temperatur: 75° R.; Dauer; ¾ Stunden.

6) Nochmaliges Waschen im Waschrade.

7) Drittes Seifenbad.

900 Meter Zeug.

—

1200 Liter Wasser

3 Kilogramm Seife.

Temperatur: 75° R.; Dauer: ¾ Stunden.

8) Abermaliges Waschen im Waschrade.

9) Kochen im geschlossenen Kessel.

1200 Liter Wasser

2,5 Kilogramm Sodasalz

2,5 „ Seife.

Dauer 2 Stunden.

10) Waschen im Waschrade.

11) 30 Minuten lange Behandlung mit 40° R. warmem Wasser.

Das Auslegen auf die Wiese wird noch bei den Stoffen angewendet, welche mehrere Abstufungen von Rosa enthalten; man erhält hierdurch mehr transparente Nüancen.

Bei dem ersten Seifenbade wird das Stück gereinigt und giebt an das Bad eine gewisse Menge Farbstoff ab, wodurch es eine ziemlich intensiv rothe Farbe annimmt; dies rührt von dem auf den weißen Stellen durch den anhaftenden Kalk niedergeschlagenen Farbstoff, sowie von den rothen Substanzen her, die sich weniger fest mit den Mordants verbunden haben und weniger beständig sind als das Alizarin (Purpurin, Pseudopurpurin); für diese Annahme spricht die Thatsache, daß ein mordancirtes, in Pseudopurpurin gefärbtes Zeug an Seife

einen großen Theil des Farbstoffs abgiebt. Man muß auch annehmen, daß die Seife einen Theil der gelben Substanzen, welche die reine Nüance beeinträchtigen, von dem Gewebe entfernt; ihre Einwirkung geht übrigens noch weiter. Bekanntlich ist die Seife eine Verbindung einer Fettsäure mit einem Alkali; in Folge einer Zersetzung schlägt sich ein Theil dieser Säure auf das Zeug nieder und verbindet sich chemisch oder mechanisch mit dem Lack, welcher hierdurch eine größere Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit als vorher erlangt. Wenn man die Zeuge vor dem ersten Seifen durch eine saure Zinnsalzlösung nähme, so würden die Farben weit stärker angegriffen als beim gewöhnlichen Aviviren. Die Behandlung mit saurer Zinnsalzlösung, welche streng genommen durch Eintauchen in schwache Salpetersäure ersetzt werden kann, bringt eine eigenthümliche Wirkung hervor. Die rothen und rosa Farben werden orange und scheinen vollkommen zerstört zu sein. Giebt man jedoch ein zweites Seifenbad, so werden die Farben wieder roth und sogar schwach bläulichroth oder bläulichrosa und bekommen einen Glanz, welchen sie vor der Behandlung mit dem Zinnsalz nicht zeigten. Die Intensität der Farbe ist nicht mehr ebenso stark, doch nimmt man auf diese nothwendigerweise eintretende Abschwächung beim Färben in Krapp Rücksicht.

Nach den Erfahrungen von Schlumberger entfernt man durch die Säure eine gewisse Menge Thonerde, und es geht bei den Bädern aus Zinnsalz selbst etwas Zinnoxyd in die Verbindung der Farbe ein; ferner werden durch die Säure noch die letzten Spuren der gelben Substanz zerstört. Auf jeden Fall modifizirt sie die Zusammensetzung und die Konstitution des gefärbten Lacks und macht denselben feuriger und brillanter, wenn man durch die Behandlung mit Seife den bei der Einwirkung der Säure entstehenden orangefarbenen Ton fortschafft.

Persoz wirft die Frage auf, ob hierbei nicht eine Umänderung des Farbstoffs stattfinde. Die oben angeführten Versuche Schützenberger's, bei denen es ihm gelang, aus verschiedenen mit Krapp gefärbten Geweben reines Alizarin auszuziehen, sprechen nicht für diese Annahme. Eher dürfte man annehmen, daß die saure Zinnsalzlösung eine völlige Abscheidung des Purpurins und Pseudopurpurins, sowie der gelben Substanzen bedingt. Das Purpurin und das Pseudopurpurin geben den Thonerdemordants eine weniger bläulichrothe und weniger angenehme Farbe als das Alizarin. Dieser Umstand, sowie das Hinzutreten von Zinnoxyd zu dem Lack und die Abscheidung einer gewissen Menge Thonerde reichen aus, um die eigenthümliche und vortheilhafte Wirkung der Zinnverbindung zu erklären.

Das zweite fast kochende Seifenbad hat nicht blos den Zweck, die Farbe zu verändern; wahrscheinlich schlägt es eine neue Menge der Fettsäure nieder und vermehrt dadurch auch die Haltbarkeit der Farbe.

In welcher Weise das Kochen mit Sodasalz und Seife in einem geschlossenen Gefäße wirkt, dafür können wir keine unbedingt richtige Erklärung geben und müssen uns damit begnügen, die Thatsache einfach anzuführen, ohne uns auf mehr oder weniger kühne Vermuthungen einzulassen. Die Ansicht von Persoz, nach welcher dieses Kochen bei höherer Temperatur dazu dient, eine größere Menge der Fettsäure zu fixiren, scheint begründet zu sein. So z. B. verwandeln sich die rothen Farben, wenn die gedruckten Stoffe aus der Krappflotte kommen und ins Säurebad gelangen, in Orange, die lila in Olivengrün; kommen sie darauf in ein Kalkbad, so tritt eine Verwandlung ein, indem alle Farben einen bläulichen Schein annehmen. Nachdem das Zeug alle Operationen des Schönens, namentlich in einem geschlossenen Kessel durchgemacht, hält es diese Einwirkungen aus, ohne sich merklich zu verändern. Es hat also eine analoge Modifikation erlitten wie das Türkischroth. Man wird späterhin sehen, daß das Türkischroth seine große Widerstandsfähigkeit der Anwesenheit eines modifizirten, mit dem Lack verbundenen fetten Körpers verdankt.

Aviviren von Braun, Violet und Schwarz ohne Roth.

Die Krappfarben auf einem Eisenmordant bedürfen, um die größtmögliche Schönheit zu erlangen, eines Körpers, der beim Aviviren der rothen Farben nicht angewendet wird, nämlich des Chlors oder der entfärbend wirkenden Chlorverbindungen. Der Chlorkalk und das Chlornatron üben hierbei offenbar eine oxydirende Wirkung aus; denn wahrscheinlich erleidet das Eisenoxyd des Mordants beim Färben eine theilweise Reduktion, die durch Einwirkung des Chlors wieder aufgehoben wird; weniger wahrscheinlich ist eine Oxydation des Farbstoffes, da es gelungen ist, aus violet gefärbten und avivirten Zeugen ebenso wie aus rothen reines Alizarin auszuziehen.

Das Pinkoffin liefert unmittelbar ein sehr schönes Violet, das kein Aviviren mehr erfordert. Diese Erscheinung läßt sich auf zweierlei Weise erklären: 1) durch das Ueberhitzen hat man die fremden Substanzen zerstört, welche dadurch, daß sie sich auf den Mordants niederschlagen, für die Reinheit der Nüancen von schädlichem Einfluß sind; 2) durch dasselbe Ueberhitzen werden die reduzirenden organischen Verbindungen modifizirt und die Wirkung derselben neutralisirt, so daß das Oxyd keine Veränderung erleidet, also nicht zu Oxydul reduzirt

wird; in Folge dessen kann auch die spätere Oxydation mit Chlor fortfallen.

Beim Aviviren der violetten, braunen und schwarzen Farben muß eine Behandlung mit saurem Zinnsalz unterbleiben, da dieses saure Bad stets die Farbentöne verändert. Es ist also vorzuziehen, dieses Salz durch Schwefelsäure oder Oxalsäure zu ersetzen, oder noch besser, es ganz wegzulassen. Die braunen und schwarzen Farben werden trotzdem beim Aviviren stets mehr oder weniger verändert.

Aviviren von Violet, Braun und Schwarz allein.

1) Erste Passage in Chlorkalk.

900 Meter Zeug.

—

800 Liter Wasser
4 „ Chlorkalk von 8° B.

Temperatur: 30° bis 40° R. Dauer: ¼ Stunde.

2) Waschen im Waschrade.

3) Erste Passage in Seife.

900 Meter Zeug.

—

1200 Liter Wasser
4,5 Kilogramm Seife.

Temperatur: 70° R. Nach Verlauf von ½ Stunde setzt man noch 1500 Gramm Seife hinzu und erwärmt noch ¼ Stunde lang.

4) Waschen im Waschrade.

5) Zweite Passage in Chlorkalk; wie die erste.

Temperatur 40° bis 50° R. Dauer: 20 Minuten.

6) Waschen im Waschapparat.

7) Zweite Passage in Seife.

900 Meter Zeug.

—

1200 Liter Wasser
2 Kilogramm Seife.

Temperatur: 75° R. Dauer: 20 Minuten.

8) Waschen im Waschapparat.

9) Passage in unterchlorigsaurem Kalium.

900 Meter Zeug.

—

1200 Liter Wasser
4 Kilogramm kohlensaures Natrium
10 Liter unterchlorigsaures Kalium.

Temperatur: 45° R. Dauer: 20 Minuten.

10) Waschen in der Waschmaschine.

11) Trocknen.

Man sieht, daß hierbei kein saures Bad, sondern nur die unterchlorigsauren Salze und Seife angewendet werden.

Aviviren von Roth mit Braun oder Schwarz.

1) Passage in Chlorkalk.

300 Meter Zeug.

—

800 Liter Wasser
4 „ Chlorkalk von 8° B.

Temperatur: 25° bis 35° R. Dauer: ¼ Stunde.

2) Waschen im Waschapparat.

3) Erstes Seifenbad.

900 Meter Zeug.

—

1200 Liter Wasser
4 Kilogramm Seife.

Temperatur: 35° bis 45° R. Dauer: ¾ Stunden.

4) Waschen im Waschapparat.

Ist das Schwarz noch stark genug, so giebt man ein Bad von salpetersalzsaurem Zinn, wo nicht, so behandelt man es mit Chlorkalk, wie folgt:

300 Meter Zeug.

—

800 Liter Wasser
4 „ Chlorkalk von 8° B.

Temperatur: 35° R. Die Stücke bleiben 20 Minuten lang im Bade.

6) Waschen im Waschapparat.

7) Zweites Seifenbad.

900 Meter Zeug.

—

1200 Liter Wasser
3 Kilogramm Seife.

Temperatur: 75° R. Dauer: $\frac{3}{4}$ Stunden.

8) Waschen im Waschapparat.
9) Drittes Seifenbad.

900 Meter Zeug.

—

1200 Liter Wasser
2500 Gramm Seife.

Temperatur: 75° R. Dauer: $\frac{3}{4}$ Stunden.

10) Waschen im Waschapparat.
11) Drittes Chlorkalkbad.

300 Meter Zeug.

—

800 Liter Wasser
1250 Gramm Sodasalz
5 Liter Chlorkalk von 8° B.

Temperatur: 40° R. Dauer: $\frac{1}{2}$ Stunde.

12) Waschen im Waschapparat und Trocknen.

Beim Aviviren von Violet, Roth und Schwarz verfährt man ebenso wie bei Roth und Schwarz oder Roth und Braun; nur giebt man an Stelle des letzten Chlorkalkbades ein Bad von unterchlorigsaurem Kalium von folgender Zusammensetzung.

900 Meter Zeug.

—

1200 Liter Wasser
4 Kilogramm Sodasalz
10 Liter unterchlorigsaures Kalium von 6° B.

Temperatur: 30° bis 35° R. Dauer: 20 Minuten.

Waschen in der Maschine und Trocknen.

Die getrockneten Stücke werden cylindrirt, darauf mit Kartoffelstärke und Ultramarin appretirt, getrocknet und abermals cylindrirt. Bei violettem Grund nimmt man mehr Ultramarin als bei andern Farben.

Direkter Druck mit Krappfarbstoffen.

Diese Art, das Gewebe topisch mit den Pigmenten des Krapps zu färben, ist von den bisher betrachteten völlig abweichend. Anstatt nämlich den Mordant an gewissen Stellen des Stückes zu befestigen und das Zeug vollständig in die Farbflotte einzutauchen, verfährt man in der Weise, daß man den Farbstoff in einer passenden Lösung aufdruckt.

Hierbei können drei Fälle eintreten: 1) die aufzudruckende Farbe enthält nur den Farbstoff, und das Gewebe muß gleichmäßig durch den Mordant präparirt, d. h. in essigsaurem Aluminium u. s. w. geklotzt werden; 2) die Farbe enthält den Farbstoff und das Oxyd, welches als Mordant dient, also die Elemente des auf den Geweben zu bildenden Lackes; 3) die Farbe enthält den schon in voraus gebildeten unlöslichen Lack mit einem plastischen Bindemittel, wie Albumin u. s. w., durch dessen Koagulirung derselbe wie Ultramarin dauernd befestigt wird.

Seit dem Jahre 1827 stellten Robiquet, Colin, Lagier und Persoz Versuche in dieser Richtung an. Im Jahre 1837 gelang es Gastard, den Farbstoff des Krapps im Großen auf den präparirten Geweben aufzudrucken. Selbstverständlich ist hierbei die Anwendung von Krapp oder den daraus gefertigten Präparaten, die noch die holzigen Theile der Wurzel enthalten, ausgeschlossen; nur die konzentrirten Extrakte können dazu verwendet werden.

Gastard [1]) hat zwei Methoden vorgeschlagen: 1) Man inkorporirt in eine verdickte Gummilösung oder in Kleister Colorin (ein sehr reiches alkoholisches, früher von Lagier und Thomas zu Avignon fabrizirtes Krappextrakt) und essigsaures Aluminium, druckt mit dieser Mischung und dämpft; 2) man mordancirt geöltes oder ungeöltes Zeug mit essigsaurem Aluminium, fixirt den Mordant auf die gewöhnliche Weise und druckt danach eine Lösung von Gummi auf, in welche man Colorin gut vertheilt hat, schließlich dämpft man und avivirt wie bei dem gewöhnlichen Rosa.

Dieselbe Operation kann man auch bei Eisenmordants und den Mordants für Braun anwenden, nur bleibt dann Eisenoxyd auf dem weißen Grunde zurück, welcher dadurch ebenfalls gefärbt wird; indessen läßt sich das Oxyd durch Behandeln mit einer warmen Lösung von

---

[1]) Persoz, Impression des tissus, Bd. IV, pag. 34. — Patent vom 24. November 1837.

zweifach weinsaurem Kalium wieder fortschaffen. Der bisherige hohe Preis des Colorins steht jedoch einer allgemeineren Anwendung dieser sehr interessanten Entdeckung noch hindernd im Wege.

Im Jahre 1838 ließ sich D. Fauquet[1]) ein neues Verfahren zur Darstellung von ächtem Tafelroth patentiren, nachdem er die Fabrikation von Krappextrakt dergestalt verbessert hatte, daß der Preis desselben für die Praxis zugänglicher wurde. Girardin und Grelley stellten ebenfalls Versuche an, und es gelang ihnen, den Farbstoff zu befestigen, indem sie auf ein mordancirtes Gewebe eine mit Gummi verdickte Lösung ihres Colorins aufdruckten. Man braucht dann nur zu dämpfen und mit reinem Wasser auszuwaschen. Diese Farbe besitzt den Vorzug, daß man sie auf mit Campecheholz dargestellten schwarzen Grund oder auf Catechugrund aufdrucken kann, welche das gewöhnliche Aviviren nicht vertragen würden.

Trotz aller Anstrengungen in dieser Richtung kam diese Anwendung von Krapproth bei den Kattundruckern nicht in Aufnahme. Erst weit später, im Jahre 1855, schlug Albert Hartmann in Mühlhausen ein neues Verfahren vor, das zu den schönsten Hoffnungen berechtigte und auch ziemlich lange, wenngleich nur in beschränktem Maße in der Fabrik von Schwartz-Huguenin angewendet wurde. Nach den Mittheilungen von A. Rack verfuhr man dabei folgendermaßen.

Die Stücke wurden in nachstehender Weise mit essigsaurem Aluminium präparirt:

Man passirt in essigsaures Aluminium von 3° B., trocknet, fixirt 12 Stunden lang in der kalten Hänge, behandelt mit Wasserglas, ringt aus und trocknet; hierauf folgt:

Ein zweites Passiren in essigsaurem Aluminium von 5° B., wonach man dieselben Operationen noch einmal wiederholt.

Die rothe Druckfarbe bestand ursprünglich aus einem alkoholischen Krappextrakt, welches mit einer Seifenlösung vermischt wurde. Seit den Arbeiten von E. Kopp bedient man sich zu demselben Zwecke des grünen Alizarins en pâte, das 60 bis 70 Prozent Wasser enthält. Auch das trockne grüne Alizarin kann nach dem Anrühren mit kaustischer Natronlauge von 1° B. (65 Prozent Natron, 35 Prozent trocknes Alizarin) angewendet werden.

Man nimmt 1 Liter grünes Alizarin en pâte und rührt 250 Gramm pulverisirtes Gummi hinein. Diese Mischung hält sich sehr gut.

---

[1]) Technologie de la garance par Girardin, Paris 1844.

Für die Farbe vermischt man:

1 Liter verdicktes Alizarin
0,4 „ warmes Seifenwasser (100 Gramm per Liter)
1 „ Gummiwasser.

Die Farbe muß bald verbraucht werden, da sie sich durch Koagulation der Seife leicht verändert.

Hiervon vermischt man 1 Kilogramm mit 1 Kilogramm Verdickungsmittel, welches besteht aus:

4 Liter Gummiwasser
1 „ heißes Seifenwasser aus 100 Gramm Seife.

Oder auch:

1 Kilogramm Stammfarbe
1250 Gramm Verdickung.

Nach dem Drucken und Trocknen dämpft man 2 Stunden lang, spült in fließendem Wasser aus und seift bei 20°, bis der Grund des Stückes weiß und zart ist.

Das Hartmann'sche Verfahren, von Cordillot modifizirt und für die Praxis zugänglicher gemacht, unterscheidet sich von den Vorhergehenden nur durch Einführung der Seife. Dieser Körper wirkt übrigens nicht blos als Lösungsmittel; wenn man sich an die Rolle erinnert, welche die Seife beim Aviviren spielt und den Einfluß in Erwägung zieht, welchen die fetten Körper bei der Türkischrothfärberei ausüben, so wird man leicht begreifen, daß die Seife zur Schönheit, Aechtheit und Widerstandsfähigkeit der Farbe beiträgt, indem sich eine gewisse Menge Fettsäure mit dem Mordant verbindet.

Wenn man das Purpurin und das gelbe Alizarin von Kopp in einer solchen Menge schwacher Natronlauge auflöst, daß sich ein neutrales oder selbst saures Purpurinat oder Alizarat bildet, so erhält man gleichfalls gute Resultate. Druckt man dieses lösliche Salz auf ein mit Eisen oder Thonerde mordancirtes Gewebe, so giebt dieses beim Dämpfen seinen Farbstoff an das Oxyd ab.

Das Befestigen von Krapplack auf den Zeugen mit Albumin würde in gewissen Fällen, neben anderen Deckfarben von großem Vortheil sein; man erhält aber auf diese Weise nur Rosafarben, die bei weitem nicht so glänzend und durchscheinend sind wie die durch Färben erzeugten Nüancen. Es ist auch leicht erklärlich, daß ein auf der Oberfläche des Stoffes ausgebreiteter pulverförmiger Lack auf das Auge nicht dieselbe Wirkung ausüben kann, als wenn er gleichmäßig in den

Poren der Faser vertheilt ist und sich darin regelmäßig ablagert. Sehr schwierig ist es, schöne dunkelrothe Lacke zu erhalten; ein druckgerechter violetter Lack ist noch nicht dargestellt worden.

Man kann auch den Lack in Essigsäure gelöst aufdrucken; ein derartiges Verfahren schließt sich an das oben angegebene zweite allgemeine Verfahren.

Ueber den Druck mit dem Pernod'schen und Rochleder'schen Krappextrakt mögen folgende Angaben hier Platz finden.

Man bereitet die Farben in der Kälte aus dem mit dem Verdickungsmittel (Stärkekleister, Gummi u. s. w.) und etwas Essigsäure, sowie wenigen Prozenten essigsaurer Mordants versetzten Extrakt nach folgenden Rezepten. [1])

Roth.

250 Gramm Pernod-Extrakt
1 Liter Stärkekleister
$\frac{1}{32}$ " Thonerdemordant von 15° B.

Die Farbe wird kalt gemischt.

Der Mordant wird aus gefälltem Aluminiumhydroxyd gemacht und auf 15° gestellt.

Violet.

$\frac{1}{4}$ Liter Pernod-Extrakt
$\frac{1}{4}$ " Gummiwasser
42 Gramm Eisenchlorürlösung von 10° B.

Die Eisenlösung erhält man durch Behandlung von überschüssigen Eisenfeilspänen mit Chlorwasserstoffsäure.

Rosa.

10 Gramm Rochlederin
$\frac{1}{4}$ Liter Gummiwasser
3 Gramm Essigsäure von 8° B.
20 " essigsaures Aluminium von 15° B.

Roth.

2 Liter Pernod-Extrakt
$1\frac{1}{2}$ " Essigsäure von 8° B.
448 Gramm Baumöl

---

[1]) Die drei ersten Rezepte verdanken wir einer Mittheilung von Dr. Liebermann, die folgenden sind in Dingler's polytechnischem Journal, Bd. CLXXXV, pag. 308 publizirt.

werden mit einander gekocht; hierauf wird die beim Kochen verdampfte Essigsäure ersetzt, und nun wird die Mischung mit

1500 Gramm feingestoßenem Gummi Senegal verdickt, unmittelbar vor dem Gebrauche fügt man

½ Liter essigsaures Aluminium von 15° B. als Beize hinzu.

Diese Vorsicht ist nöthig, weil sich die Farbe in Verbindung mit der Beize nicht lange hält, ohne an Intensität zu verlieren.

Das essigsaure Aluminium wird dargestellt aus:

3 Liter Wasser
2000 Gramm schwefelsaurem Aluminium
3000 " essigsaurem Blei.

Rosa-Nüancen werden aus obigem Roth durch Zusatz von saurem Gummiwasser bereitet.

Dunkelviolet.

1 Liter Pernod-Extrakt
1 " Essigsäure von 8° B.
224 Gramm Baumöl

werden mit einander einige Zeit gekocht; hierauf wird die verdampfte Essigsäure versetzt und die Flüssigkeit mit

600 Gramm fein gestoßenen Gummi Senegal

verdickt. Vor dem Gebrauche setzt man hinzu:

224 Gramm holzessigsaures Eisen von 10° B.
128 " arsenigsaures Natrium

oder

9 Liter Pernod-Extrakt
8 " Essigsäure von 8° B.
20 " Gummiwasser (1000 Gr. Gummi per Liter Wasser)
2 " holzessigsaures Eisen von 10° B.

Violet mit etwas Natronlösung.

1275 Gramm Pernod-Extrakt
4 Liter Gummiwasser
120 Gramm Aetznatronlösung
0,25 Liter Essigsäure von 8° B.
0,5 " holzessigsaures Eisen von 10° B.

Hellere Nüancen werden aus obigem Violet durch Zusatz von saurem Gummiwasser dargestellt.

Wendet man anstatt des Pernod'schen Krappextraktes festes Rochlederin an, so hat man zu berücksichtigen, daß 1 Theil Rochlederin gleich 5 Theilen Pernod-Extrakt in Teigform ist.

Wird Krapproth zum Walzendruck benutzt, so muß man Rakeln von Kupfer oder Kompositionsmetall anwenden, da stählerne die rothe Farbe angreifen und ihr einen violetten Stich verleihen.

Die bedruckte Waare wird alsdann entweder sogleich oder, was noch vorzuziehen ist, erst einige Zeit nach erfolgtem Druck unter niedriger Pression 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden lang nach Art bedruckter Wollenwaare gedämpft, in Wasser oder dünnem Schlämmkreidewasser gespült, hierauf $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde lang in ein auf 40° bis 60° erwärmtes Seifenbad gebracht, abermals gewaschen und erhält dann ein zweites, siedend heißes Seifenbad. Die Farbentöne treten dann mit derselben Aechtheit und Reinheit wie die gefärbten hervor.

Zur Herstellung eines schönen weißen Grundes wird der Waare ein Chlorbad gegeben; das Chloriren kann im Dampfchlorständer oder in einer Färbekufe vollzogen werden.

So bequem diese Methode auch scheint, so ist dabei doch zu bemerken, daß eine weit größere Menge Extrakt beim Aufdrucken verbraucht wird, als sich aus dem zur Färberei nothwendigen Krapp (resp. Krappblumen) berechnet. Dies hat aber wahrscheinlich einzig und allein in der Neuheit der Methode und dem Mangel langjähriger Erfahrung, welche in der Färberei äußerst genaue Schätzungen der nöthigen Farbstoffmengen ermöglichen, seinen vorübergehenden Grund.

Von theoretischem Interesse ist dieses Verfahren insofern, als es eine wahre Färberei in Dampf vorstellt. Wie gesagt, sollen die Druckfarben möglichst frisch bereitet sein, da sonst eine langsame Verbindung eines Theils des Farbstoffs mit dem Mordant stattfindet. In der Kälte, während weniger Tage gemischt, tritt jedoch diese Verbindung nicht ein.

Vornehmlich muß man große Sorgfalt auf das Trocknen nach dem Druck verwenden, namentlich darf der Stoff nicht ohne Unterläufer über die eisernen Dampfplatten gehen, da sonst aus diesem genug Eisen aufgenommen werden würde, um die Farbentöne vollständig in ein schmutziges Violetgrau umzuwandeln. Beim Dämpfen wird der Farbstoff in heißem Wasserdampf löslich und wandert in die Faser, um sich dort mit dem Mordant zu verbinden. Hieraus und in Verbindung mit dem Prinzip der Färberei, diese möglichst langsam

und bei niederer Temperatur stattfinden zu lassen, ergiebt sich die Regel, das Dämpfen bei möglichst geringem Wärmegrad und mit allmäliger Steigerung der Hitze vorzunehmen.

Verschiedene Krappartikel. — Ternir- oder Verwandlungsfarben.

Die Darstellung von weißen Mustern auf einfarbigem Grunde mittelst Aetzbeizen oder Reservagen können wir hier übergehen, da diese Operationen nicht zur eigentlichen Färberei gehören, sondern schon vor dem Färben auf den Mordants ausgeführt werden, und verweisen den Leser deshalb auf Werke, welche hauptsächlich vom Kattundruck handeln. [1])

Terniren (conversion) nennt man eine Umwandlung des Farbentones, welche man auf dem gefärbten Stoffe durch Mitwirkung eines chemischen Agens hervorbringt. Diese Modifikation kann eine totale oder partielle sein, d. h. auf der ganzen gefärbten Oberfläche oder nur an den durch das Gestech der Walze bestimmten Stellen bewirkt werden.

Persoz führt mehrere derartige interessante Farbenumwandlungen an, die wir kurz angeben wollen.

1) Man druckt Streifen oder ein anderes beliebiges Muster mit essigsaurem Aluminium für Rosa auf, welches mit salpetersaurem Aluminium vermischt ist. Wenn man nach dem Trocknen das Stück mit einem anderen feineren Dessin mit essigsaurem Naturim bedeckt, so vermehrt man überall, wo dieser Druck mit dem ursprünglichen Mordant zusammenfällt, die Kraft der Farbe in Folge der doppelten Zersetzung, welche zwischen dem salpetersauren Aluminium und dem essigsauren Natrium ausgeübt wird.

Es entsteht also nach dem Färben ein Doppelrosa.

Aehnliche Wirkungen können mit Eisenmordants hervorgebracht werden und liefern Doppelviolet.

2) Violette oder rosa Streifen geben an den Kreuzungsstellen dunklere Farbentöne.

3) Das Rosa und Violet kann man durch Catechu verändern, indem man diesen Stoff in den Mordant hineinbringt und darüber ein Dessin mit doppelt chromsaurem Kalium druckt. An den Stellen,

[1]) Persoz, Impression des tissus, Bd. III, pag. 219 ff. — von Kurrer, Die Druck- und Färbekunst, Bd. II, pag. 255.

[2]) Persoz, Bd. IV, pag. 481 ff.

wo sich die beiden Farben berühren oder über einander lagern, kommt das oxydirte Catechu mit seiner braunen Farbe zum Vorschein, während es an allen andern Stellen durch ein möglichst schnell ausgeführtes Waschen verschwindet, und nach dem Färben in Krapp behält man nur Violet oder Rosa.

4) Ein Mordant für Hellroth wird aufgedruckt, gefärbt und geschönt, dann bringt man auf gewisse Stellen eine Lösung von Oxalsäure. Die Säure schwächt die rothe Nüance während des nachfolgenden Dämpfens mehr oder weniger ab und verwandelt sie in Rosa. — Dieses interessante Verfahren wurde zuerst von den Gebrüdern Japuis angegeben.

5) Kreuzt man gekrappte und avivirte Streifen mit rostgelben Streifen von Eisenoxyd, so erhält man drei Farben: A das unverändert gebliebene Roth, B das Rostgelb auf den weißen Stellen, C die Nüance, welche durch Uebereinanderlagerung von Roth und Rostgelb entsteht. Bringt man hierauf noch einen Druck mit Oxalsäure an, so ist nach dem Dämpfen das Resultat folgendes: Das Eisenoxyd allein wird an den Deckungspunkten durch die Säure weggeschafft; an den Stellen, wo Roth, Eisenoxyd und die Säure sich vermischen, kommt Violet zum Vorschein; die Oxalsäure löst also in diesem Falle die Thonerde früher auf als das Eisenoxyd und bedingt hierdurch die Bildung eines Eisenlacks.

6) Hellrothe Streifen werden mit Krapp, welcher mit Galläpfeln versetzt ist, gefärbt; das Tannin schlägt sich auf dem Mordant nieder. Der Rückstand, welcher beim Waschen und Seifen bleibt, ist nicht sichtbar und verändert höchstens etwas den Glanz der rothen Farbe. Wo die Gerbsäure jedoch mit den Roststreifen zusammentrifft, entsteht auf den Deckungspunkten in Folge der Bildung von gerbsaurem Eisen Schwarz, während auf den weißen Stellen das Eisenoxyd seine Farbe behält; dies ist ein Beweis dafür, daß sich das Tannin beim Färben nur auf den mit Thonerde mordancirten Stellen niedergeschlagen hat.

Ein ähnliches Resultat erhält man, wenn man statt der Galläpfel irgend eine andere adstringende Substanz anwendet, wie Sumach oder Quercitron.

7) Ein türkischrother Grund wird topisch mit einer sauren Farbe (Weinsäure) bedruckt, die ein Eisensalz enthält. Man passirt in Chlorkalk und wäscht. Der Chlorkalk wirkt auf das gewöhnliche geölte Roth nicht ein, aber an allen den Stellen, wo die Säure hingedrungen ist, wird Chlor frei und zerstört die rothe Farbe, während gleichzeitig Eisenhydroxyd gefällt wird. Nimmt man das Zeug alsdann durch

angesäuertes gelbes Blutlaugensalz, so erhält man eine blaue Enlevage auf türkischrothem Grund.

8) Carlos Koechlin[1]) hat eine sehr interessante Farbenumwandlung auf in Krapp gefärbten Stoffen angegeben.

Man weiß durch die Arbeiten von Persoz, daß Krappviolet durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure in ein unreines Orangegelb übergeht, und daß dieses nachher eine prächtig bläulichviolette Farbe von sehr schönem Glanz annimmt, wenn man es hierauf durch ein Bad von Kalkmilch gehen läßt.

Wendet man dieselbe Behandlung auf Garancinviolet an, so erhält man in Kalkmilch nur eine Amaranthfarbe. Dieses abweichende Verhalten kommt nur von der sauren Natur des Garancins und der Abwesenheit des Kalkes, der zwischen dem Farbstoff und dem Eisenmordant entstehenden Verbindung; denn wenn man eine Zeugprobe mit Garancin unter Zusatz eines Ueberschusses von Kreide violet färbt, so daß man eine Farbe erhält, die das Seifen verträgt, so giebt die Behandlung mit Säure und nachheriges Eintauchen in Kalkmilch ein schönes Blau. Durch diese Reaktion kann man die violette Farbe ebenso gut auf ihre Aechtheit untersuchen als durch Behandlung derselben mit Seifenlösung.

Man findet hierbei, daß der Carmin von Schwartz, das Alizarine commerciale und das Extrakt sich wie die Krappblumen verhalten.

Wenn man ein in Krappblumen oder Krapp violett gefärbtes Zeug durch Schwefelsäure von 15° B. nimmt, nach dem Passiren mit Wasser auswäscht und die so modifizirte Probe in eine Lösung von Natriumaluminat ohne überschüssiges Alkali (aus Bauxit fabrizirtes Aluminat) taucht, so sieht man, daß die Farbe fast augenblicklich roth wird. Die Menge Thonerde, welche befestigt wird, steht im direkten Verhältniß zur Stärke des aufgedruckten Eisenmordants. Die Säure entfernt also den Eisenmordant unter Zurücklassung des Farbstoffes, welcher beim Passiren durch Natriumviolet Thonerde aufnimmt, die das demselben entzogene Eisenoxyd ersetzt.

Die auf diese Weise erzeugten rothen Farben können geseift werden, jedoch nicht so gut, als die auf gewöhnliche Weise dargestellten, und diese Eigenschaft kann man benutzen, indem man über Krappviolet eine Enlevage aus mit Gummi verdickter Oxalsäure druckt, nachher

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXVIII, pag. 119. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXLV, pag. 53. — Polytechnisches Centralblatt, 1857, pag. 1037.

sorgfältig wäscht und dann das Zeug durch Natriumaluminat passirt; hierdurch kann man Roth und Rosa auf Violet erhalten.

In Bezug auf die von Koechlin über den Einfluß des Kalks auf die Aechtheit der Garancinviolets ausgesprochenen Ansichten wollen wir noch bemerken, daß die alkoholischen kalkfreien Extrakte von Krappblumen oder Garancin beim Färben mit destillirtem Wasser sehr ächte Violets geben und sich bei dem oben erwähnten Versuche wie Krapp verhalten. Jedenfalls ist der Grund, weshalb Garancinviolet unächt ist, noch nicht vollständig aufgeklärt, und man kann die zwischen diesen und den Krappviolets beobachteten Unterschiede nicht gänzlich der Abwesenheit des Kalkes zuschreiben.

Türkisch-Roth oder Adrianopelroth. Merinoroth.

Es bleibt uns jetzt noch eine sehr wichtige Art der Krappfärberei zu besprechen übrig, deren Ausführung höchst eigenthümlich ist, und die sich hinsichtlich der Schönheit, des Glanzes und der Aechtheit der Nüancen entschieden auszeichnet.

Ein türkischroth gefärbtes Gewebe unterscheidet sich nicht allein von einem gewöhnlichen avivirten Krapproth durch ganz besondere Intensität und Feuer der Farbe, sondern auch durch eine außerordentliche Widerstandsfähigkeit selbst gegen sehr energische Reagentien, wie Mineralsäuren und Chlorkalk.

Nach den Nachrichten von Bancroft wurde die Türkischrothfärberei schon seit mehreren Jahrhunderten in Indien (Malabar und Koromandel) betrieben; von da aus scheint sie über Persien, Armenien, Syrien nach Griechenland gelangt zu sein. Seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts (1747) wurde sie in mehreren Fabriken Frankreichs (Tesquet, Goudard und d'Haristoy und Flachat) bei Rouen, bei Lyon und in der Languedoc von griechischen Arbeitern betrieben. Im Jahre 1765 veröffentlichte die französische Regierung die Nachrichten, welche sie über diesen Gegenstand gesammelt hatte, in der Abhandlung „Mémoire contenant le procédé de la teinture du coton rouge incarnat d'Adrianople sur le coton filé“, wodurch sich das Verfahren sehr schnell verbreitete und auch in Deutschland, namentlich in Elberfeld, Barmen und Umgegend einheimisch wurde.

Die nöthigen Operationen und Prozesse sind ziemlich komplizirt, obwol man sich in neuester Zeit bemüht hat, sie abzukürzen.

Bevor man das Gewebe mit Thonerde beizt, muß man es mit Hilfe eines fetten Körpers (Baumöl, Tournantöl) präpariren. Das

Oel wird sofort durch gleichzeitige oder aufeinander folgende Einwirkung von kohlensauren Alkalien, Wärme, Licht und den atmosphärischen Einflüssen passend modifizirt. Das Produkt, welches durch die eigenthümliche Veränderung des Baumöls entsteht, wirkt schon als Mordant und zieht in einem Krappbade Farbe an; nach dem Aviviren wird das hierdurch erhaltene Mittelroth ein reines Rosa. Wenn man gleichzeitig Aluminium- oder Eisenhydroxyd anwendet, so entsteht ein Lack von so großer Aechtheit, daß man zum Aviviren sehr kräftige Mittel anwenden kann.

Bei den meisten Prozessen für Türkischroth wird das Zeug, nach der Alaunung oder dem Mordanciren mit Thonerde, gallirt.

Das Krappen oder das Ausfärben in Krapp zeigt keine besondere Eigenthümlichkeiten.

Das Aviviren ist bedeutend energischer und dauert länger als das gewöhnliche Schönen. Es geschieht in einem verschlossenen Kessel mit Seife oder kohlensaurem Alkali und Zinnsalz.

Durch diese Behandlung, welche die gewöhnlichen, nicht geölten, in Krapp ausgefärbten Zeuge nicht vertragen würden, bekommt die Farbe einen sehr schönen Ton und ungewöhnliches Feuer.

Wie sich aus dem Gesagten ergiebt, weicht die Türkischrothfärberei von der gewöhnlichen Krappfärberei nur insofern ab, daß man bei der ersteren eigenthümlich veränderte fette Körper zur Anwendung bringt. Die hierzu erforderlichen Operationen sind ziemlich langwierig und kostspielig; indeß ist es einigen Fabrikanten, namentlich Steiner in Manchester gelungen, sie sehr abzukürzen und hierdurch eine bedeutende Zeitersparniß zu erzielen; nichtsdestoweniger sind die Nüancen von vorzüglicher Schönheit und lassen kaum etwas zu wünschen übrig.

Man kann noch nicht mit Genauigkeit angeben, welcherlei Art die Veränderung des Oels ist, oder welche Reihe von Umwandlungen es erleidet, um seine Wirkung ausüben zu können. Diese, sowie die sich eng anschließende Frage, ob es möglich ist, diese Modifikationen schon außerhalb des Zeuges hervorbringen und das Oel oder ein daraus dargestelltes Präparat in passender Form auf dem Gewebe aufdrucken zu können, haben den Scharfsinn der tüchtigsten Chemiker bisher vergeblich in Thätigkeit gesetzt. Eine rationelle Theorie von der Türkischrothfärberei müssen wir also erst von der Zukunft erwarten, und die Preise, welche mehrere industrielle Gesellschaften auf die Darlegung derselben gesetzt haben, harren noch ihres Empfängers.

Bevor wir indeß die wenigen einigermaßen sicheren theoretischen

Anhaltspunkte anführen, betrachten wir das allgemeine Verfahren bei der Türkischrothfärberei.

Die auf die gewöhnliche Art gebleichten Stoffe werden in einer Emulsion von Baumöl mit kohlensaurem Alkali bearbeitet. Von den verschiedenen Sorten Baumöl eignet sich dazu besonders das sogenannte Tournantöl, welches, mit einer Lösung eines kohlensauren Alkali angerührt, leicht eine gelbliche, milchige gleichförmige Masse bildet, ohne daß sich diese Emulsion beim Stehenlassen in ihre Bestandtheile zerlegt. Zur Prüfung des Werthes macht man in den Fabriken folgenden Versuch: Man rührt 1 Th. Oel mit 36 bis 40 Th. Natronlauge von 25° B. zusammen. Wenn nach 5 bis 6 Stunden die Flüssigkeit homogen geblieben, das Oel nicht wieder abgeschieden und an die Oberfläche gestiegen ist, so kann man annehmen, daß es gut ist. — Es wird dargestellt, indem man die Oliven vor dem Auspressen einige Zeit lang mit heißem Wasser behandelt, durch welche Operation eine größere Menge Extraktivstoff in das Oel übergeht.

Nach Persoz soll jede Art Oel durch Zusatz von zwei Eidottern auf 1 Liter als Tournantöl brauchbar gemacht werden.

Ed. Schwartz[1]) hat durch Versuche bewiesen, daß zur Darstellung der Oelbeize Alkalien, und namentlich kohlensaure und selbst doppelt kohlensaure Alkalien erforderlich sind; nach seinen Beobachtungen haben sie neben der Aufgabe, die Emulsion, also die feine Vertheilung des Oeles zu bewirken, auch noch einen wesentlichen Einfluß auf den Gang der Modifikationen, welche dasselbe erleiden soll.

Es scheint, daß es auch vortheilhaft ist, dem Weiß- oder Hauptölbade noch etwas Schaf- oder Kuhmist hinzuzusetzen. Dieser Zusatz wird gemacht, um, wie man zu sagen pflegt, das Gewebe zu animalisiren, d. h. die Pflanzenfaser der thierischen Faser ähnlich zu machen; er bewirkt vermöge seiner schleimigen Theile, daß sich die alkalische Oelbeize inniger gemischt erhält und durch die Beimischung desselben verdichtet wird; auch begünstigen die Bestandtheile der Exkremente der Pflanzenfresser die Veränderung fetter Körper.

Im Weißbade (bain blanche, white bath) wird das Gewebe eingeweicht und so lange bearbeitet, bis es mit dem Tournantöl, dem kohlensauren Alkali und den löslichen Theilen des Mistes vollständig imprägnirt ist; hierauf kommen die Stoffe in die geheizte Trockenstube zum Trocknen und werden alsdann auf die Wiese ausgelegt,

[1]) Persoz, Traité de l'impression, Bd. III.

ist das Wetter sehr schön, so kann man sie auch direkt an der Sonne trocknen. Durch den Einfluß von Luft, Wärme, Licht, Feuchtigkeit und den der kohlensauren Alkalien erfährt das Oel jene noch unaufgeklärte chemische Umwandlung. Möglicherweise rührt diese von einer langsamen Oxydation her, und diese Annahme, welche indeß noch keineswegs erwiesen ist, gewinnt einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit, wenn man daran denkt, daß die Fette Sauerstoff aufnehmen. Diese Absorption ist mitunter so energisch, daß eine sehr beträchtliche Temperaturerhöhung, ja sogar eine Selbstentzündung eintreten kann, wenn man die geölten Stoffe ohne Vorsicht und ohne gehöriges Lüften aufeinanderlegt.

Man hat auf vielerlei Weise versucht, oxydirende Agentien auf das Oel einwirken zu lassen, ohne daß man jedoch dahin gelangt ist, es außerhalb des Gewebes in einer zur Erzeugung von Türkischroth günstigen Weise zu verändern; doch spricht dieses negative Resultat noch nicht gegen die Annahme, daß eine Oxydation erfolgt. — Wir führen noch einige experimentelle Untersuchungen über die Beschaffenheit des veränderten Fettes bei den geölten Stoffen an.

Weißgerber hat im Laboratorium von Persoz mehrere Versuche angestellt. Er hat gefunden, daß man mit Aceton (Holzgeist) den geölten Stoffen eine eigenthümliche Substanz entziehen kann, und daß, je mehr man das Gewebe mit diesem Lösungsmittel auslaugt, es mehr und mehr die Fähigkeit verliert, in einem Krappbade Farbe anzunehmen. Verdampft man die Acetonlösung in einem Wasserbade, so erhält man einen schmierigen, zähen fetten Rückstand, der aus einer festen Substanz und einem flüssigen Körper besteht, welcher letztere sich lange Zeit unverändert aufbewahren ließ. Als er den Rückstand mit Kaliumhydroxyd verseifte, erhielt er keine Spur Glycerin. Eine mit dieser Substanz präparirte Zeugprobe gab beim Färben mit Krapp die schönsten und dauerhaftesten Farbentöne.

Schützenberger hat die Fettsubstanz aus einem türkischroth gefärbten und avivirten Gewebe durch angesäuerten Alkohol ausgezogen. Nach dem Sättigen der Schwefelsäure durch Ammoniak und Abfiltriren des gebildeten Niederschlages von Aluminiumhydroxyd wurde die Lösung konzentrirt und durch Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, wodurch das Fett und nur eine geringe Menge Farbstoff gelöst wird. Der Rückstand ist reines Alizarin. Nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs bleibt ein ölartiger, etwas röthlicher Körper zurück. Mit Barytwasser behandelt, lieferte derselbe unmittelbar in der Kälte eine

Bariumseife; folglich muß er freie Fettsäure enthalten. Der in der Kälte nicht angegriffene Theil wurde mit Bariumhydroxyd gekocht, wobei sich durch wirkliche Verseifung eine neue Quantität Bariumseife bildete. Schließlich blieb eine beträchtliche Quantität eines neutralen nicht verseifbaren Fettes zurück, wahrscheinlich der Weißgerber'sche Körper. Die so erhaltene Bariumseife ist in Alkohol löslich und krystallisirt in schönen Nadeln.

Man weiß, daß die Sulfoleïnsäure, die man durch Verseifung des Oels mit Schwefelsäure erhält, beim Zersetzen mit Wasser eine Substanz liefert, welche bis zu einem gewissen Grade die Fähigkeit besitzt, in Verbindung mit dem gewöhnlichen Mordant den Krappfarben eine bedeutende Aechtheit zu geben. Es ist also wahrscheinlich, daß es das in dem Oel enthaltene Oleïn ist, welches wesentlich zur Erzeugung dieses eigenthümlichen organischen Mordants beiträgt.

Das modifizirte Oel wirkt 1) als Mordant; nach Analysen von Chevreul enthalten gewisse Arten von Türkischroth nur eine sehr geringe Menge Thonerde; 2) zum Aechtmachen des rothen Lackes; 3) Kuhlmann hat gezeigt, daß es außerdem noch die Fähigkeit besitzt, Metalloxyde, wie Eisenoxyd, zu fällen und sehr energisch zurückzuhalten.

Taucht man also nur einige Augenblicke eine geölte Probe in ein Eisensalz, so zieht es genug Eisenoxyd an, um beim Färben eine schöne violette Farbe anzunehmen.

Der Einfluß des modifizirten fetten Körpers erstreckt sich nicht nur auf das Roth, sondern auch auf das Violet. Gebrüder Weber in Mühlhausen fabrizirten ein Violet auf geölter Baumwolle von solcher Widerstandsfähigkeit, daß man es in ziemlich konzentrirte Chlorwasserstoffsäure tauchen konnte, ohne daß sich die Farbe veränderte.

Wenn man dies bedenkt, so ist man zu glauben versucht, daß die eigenthümliche Nüance und der Glanz des Türkischroth nur einer physikalischen Wirkung zuzuschreiben sind. Der modifizirte flüssige fette Körper, mit welchem das Gewebe imprägnirt ist, hat das Bestreben, durch die Kapillarität an die Oberfläche zu treten, in Folge dessen sich der zusammengesetzte Lack überall dort ablagert. Persoz hat auch die Beobachtung gemacht, daß die schönsten roth gefärbten Zeuge beim Zerreißen im Innern einen sehr schmalen, fast weißen Streifen zeigen. Die größere Haltbarkeit kann gleichfalls auch der physikalischen Wirkung des Oeles zugeschrieben werden, indem dasselbe durch mechanische Umhüllung der Theilchen des Lacks die Faser vor der direkten Einwirkung zerstörender Agentien schützt.

Die eigenthümliche Erscheinung, daß das Gewebe, trotzdem es von einem öligen Fluidum umgeben ist, also von Wasser nicht benetzt wird, in einer gewöhnlichen Krappflotte gefärbt werden kann, läßt sich dadurch erklären, daß das Fett den Farbstoff ebenso leicht auflöst und ihn auf das Metalloxyd überträgt wie das Wasser. Jedenfalls muß man annehmen, daß das Metalloxyd in der Türkischrothfärberei nicht blos eine physikalische sondern auch eine chemische Wirkung ausübt.

Im Allgemeinen ist es nicht möglich, nur durch eine einzige Bearbeitung im Weißbade und ein darauf folgendes Trocknen und Exponiren die ganze Menge der Oelbeize zu fixiren. Diese Operation muß mehrmals wiederholt werden. Ein genügend präparirtes Gewebe muß, nachdem es in einer Lösung in kohlensaurem Natrium die Operation des Entfettens (Klarziehen) durchgemacht, in einem Sumachbade soviel Farbstoff anziehen, um in essigsaurem Aluminium eine tiefgelbe Farbe anzunehmen.

Durch das Klarziehen, welches auf die Operationen des Oelens folgt, werden die unveränderten, sowie die veränderten und von der Faser nicht gebundenen Oeltheile weggeschafft. Die zum Reinigen angewendete Sodalösung verwandelt sich in eine ganz ähnliche emulsionsartige Flüssigkeit wie das Weißbad (die sogenannte Weißbrühe) und wird zweckmäßig bei späteren Operationen als Oelbeize für die neuen Stücke angewendet, wahrscheinlich, weil sie schon eine starke Menge mehr oder weniger verändertes Oel enthält.

Ist die mit Oel gebeizte Waare nach dem Entfetten vollkommen gereinigt, so erfolgt die gewöhnliche Behandlung mit Thonerdebeizen; die Fällung der Thonerde wird hierbei noch erleichtert durch die Anziehung, welche die organische Substanz ausübt. Man kann auch in essigsaurem Aluminium klotzen, trocknen, im heißen Raume fixiren und auf die gewöhnliche Weise kuhkothen; oder man passirt die Waare durch eine Abkochung von adstringirenden Stoffen, wie Galläpfel, Sumach u. s. w. (Galliren, engallage, galling) und dann erst durch eisenfreien Alaun (Alaunung, Alauniren, alunage, aluming), worauf man trocknet und ein Kreidebad anwendet, um den Alaun abzustumpfen und die Fällung der Thonerde zu begünstigen, welche ohne diese Operation nur unvollständig bliebe. Bisweilen vereinigt man das Alauniren und Galliren, indem man den Alaun sofort in der Galläpfellösung auflöst und die Zeuge durch das gemischte Bad nimmt.

Hierauf folgt, nachdem die Waare gespült worden, das Krappen (garançage, dyeing). Man färbt mit Krapp oder Krappblumen; im ersteren Falle setzt man oft zu dem Farbebade Kreide, Ochsenblut,

Leim oder auch Sumach hinzu. Bisweilen färbt man die Stücke zweimal, indem man sie nach dem ersten Färben ausspült und abermals mordancirt.

Man avivirt wiederholt (2 bis 3 mal) stets im geschlossenen Kessel bei einer Temperatur von etwas über 100°, also bei einem bestimmten Druck. Das erste Aviviren geschieht in einem Seifenbade mit Zusatz von Pottasche, die beiden andern (das Rosiren, rosage) in einer mit Zinnsalz versetzten Seifenlösung. Die Seife hat bei dieser Operation jedenfalls nicht mehr die Aufgabe, Fettsäure an das Gewebe abzugeben; möglich wäre es jedoch, daß die freie Fettsäure, die Schützenberger in dem aus einem avivirten rothen Gewebe ausgezogenen flüssigen Fett aufgefunden hat, hiervon herrührt. Ihre hauptsächlichste Wirkung, sowie die des kohlensauren Alkalis, ist die Entfernung der gelben Substanzen, welche die Farbe des Alizarins beeinträchtigen.

Durch die Anwendung von Zinnsalz beim Rosiren wird höchst wahrscheinlich in der auf der Faser gebildeten gefärbten Verbindung Thonerde ausgeschieden und dafür Zinnoxyd aufgenommen. Da das Zinnoxyd mit dem Farbstoff einen gelbrothen Lack bildet, so erklärt sich die eigenthümliche Veränderung der Nüance, welche das Zeug durch die Einwirkung des Zinnsalzes erleidet.

Dies ist in allgemeinen Umrissen der Weg, welchen man nach den Angaben von Persoz bei der Türkischrothfärberei gewöhnlich einschlägt.[1]) Einige Fabrikanten haben mehr oder weniger bedeutende Abänderungen darin eingeführt, welche wir in Nachstehendem kurz anführen.

Haußmann behandelt die Stücke in einem Weißbade, welches aus Baumöl und Natriumaluminat angesetzt ist und verbindet hierdurch das Oelen und Mordanciren zu einer einzigen Operation.

Gastard läßt nach dem jedesmaligen Behandeln im Oelbade die Stücke an der Luft trocknen, röstet sie alsdann bei 52° bis 56° R. im Trockenzimmer und trocknet sie schließlich nach dem Grundiren in salpetersäurehaltigem Wasser von 1° B. an der Luft. Die Salpetersäure wendet er jedenfalls an, um die Oxydation des Oeles zu begünstigen.

Bei der Methode von Steiner wird das mit kohlensaurem Kalium präparirte Stück geölt, geht darauf zwischen zwei ähnlichen Stücken durch ein Walzenpaar und wird schließlich der Einwirkung einer erhöhten

[1]) Eine ausführliche Uebersicht über die Burlatfärberei in der Bucharei und Persien, der Türkischrothfärberei in der Schweiz und im Elsaß findet man in: Knapp, Chemische Technologie, Bd. II, pag. 850.

Temperatur ausgesetzt, damit die Oxydation und die Veränderung des Fettes leichter vor sich gehen kann.

Sehr schöne Rosa-Farben erhält man, wenn man die geölten und schwach mordancirten Stoffe in einem geschlossenen Kessel mit Türkischroth in der Avivirflüssigkeit kochen läßt. Der Farbstoff, welcher sich loslöst, ist hinreichend, um die Stoffe rosa zu färben.

Für Violet ist es erforderlich, dem Weißbade Schafmist zuzusetzen und mit salpetersaurer Eisenvitriollösung zu mordanciren.

Nach Köchlin ist das Galliren unnütz und ohne Einfluß auf den Farbenton, giebt demselben aber etwas mehr Beständigkeit, was namentlich dann erforderlich ist, wenn die Stücke später durch Bleichkalklösung passirt werden müssen, wie es manche Operationen des Zeugdrucks erheischen.

Wir wollen als Beispiel eine der von Persoz[1]) veröffentlichten Methoden anführen.

Auf 1000 Kilogramm Zeug:

585 bis 650 Kilogramm Tournantöl
1500 Liter Wasser
9—10 Kilogramm Pottasche.

Man legt die darin durchgenommenen Stoffe 10 bis 12 Stunden lang in Haufen und hängt sie dann in der auf 60° geheizten Trockenkammer auf.

Diese Operationen werden je nach der Menge Oel, welche man auf dem Zeuge zu befestigen wünscht, 7 bis 8 mal wiederholt.

Das Entfetten. — Man weicht zweimal 24 Stunden lang in einer Lösung von kohlensaurem Kalium von 2° B. ein, drückt aus, spült mit Wasser aus und gallirt und alaunirt bei 70° in einem Bade, welches aus

10 Kilogramm Galläpfel
300 Liter Wasser
16 Kilogramm Alaun

besteht. Diese Mengen reichen für 500 Kilogramm Zeug. Die Stoffe werden mit der Beize in der Klotzmaschine behandelt, dann zwei Tage lang in der auf 45° geheizten Trockenkammer aufgehängt und durch ein Kreidebad passirt.

Das Färben wird mit je 10 Stücken Zeug gleichzeitig vorgenommen; die Menge des Krapps richtet sich nach der Länge und Breite

[1]) Persoz, Impression des tissus, Bd. III, pag. 91. — Muspratt-Stohmann, Technische Chemie, 2. Auflage, Bd. II.

der Waare (3 bis 4,5 Kilogramm Krapp per Stück); man färbt 3 Stunden bei langsam bis zum Sieden gesteigerter Temperatur.

Man wiederholt das Galliren und Alauniren wie vorher.

Das zweite Färben wird ebenso ausgeführt wie das Vorfärben.

Das erste Aviviren geschieht im geschlossenen Kessel, acht Stunden lang. Temperatur 100°. Der Kessel ist zu zwei Drittel mit Wasser gefüllt und enthält

6 Kilogramm Seife
1,5 " Pottasche.

Erstes Rosiren im geschlossenen Kessel mit

6,5 Kilogramm Seife
0,375 " Zinnsalz.

Zweites Rosiren, Wiederholung der vorigen Operation.

Hierauf nimmt man die Stoffe durch ein Kleienbad, wodurch die Farbe sehr gehoben wird.

Man sieht, daß bei diesem Prozesse die geölten Stücke nicht auf den Rasen ausgelegt werden, und daß folglich die Wirkung des Lichtes durch die Wärme ersetzt werden kann.

Bisweilen läßt man die geölten Stücke in einem auf 35° erwärmten Trockenraum zusammengehäuft liegen, indem man sie von Zeit zu Zeit wendet, um einer Selbstentzündung vorzubeugen, welche durch eine zu energische Oxydation hervorgerufen werden könnte.

Das Färben der Garne mit Türkischroth hat keine besonderen Eigenthümlichkeiten, sondern ist nur durch die mechanischen Arbeiten von dem Zeugfärben verschieden.

Mittel, das Türkischroth nachzuweisen.

Schon durch den prachtvoll feurigrothen Farbenton ist man im Stande, das Türkischroth auf den Geweben zu erkennen; sollte man dennoch in Zweifel sein, so braucht man eine Probe nur einige Augenblicke in ein kochendes Bad von Chlornatrium von 5° B. einzutauchen, worin die Farbe desselben sofort lebhafter wird; keine andere rothe Farbe ist im Stande, eine derartige Probe auszuhalten, auch das gewöhnliche Krapproth wird entfärbt. Gegen Säuren (Oxalsäure, verdünnte Chlorwasserstoffsäure) besitzt es große Widerstandsfähigkeit und verändert seine Farbe nicht.

3. Zeugprobe. Roth mittelst Krappblumen.
4. Zeugprobe. Roth mittelst Garancin.
5. Zeugprobe. Braun mittelst Garancin.
6. Zeugprobe. Violet mittelst Garancin.

7. Zeugprobe. Schwarz mittelst Garancin.
8. Zeugprobe. Violet mittelst Alizarine commerciale.
9. Zeugprobe. Roth mittelst Garanceux.
10. Zeugprobe. Roth mittelst Krapp (avivirt).
11. Zeugprobe. Rosa mittelst Krapp (nicht avivirt).
12. Zeugprobe. Rosa mittelst Krapp (avivirt).
13. Zeugprobe. Schwarz mittelst Krapp.
14. Zeugprobe. Dunkelviolet mittelst Krapp.
15. Zeugprobe. Hellviolet mittelst Krapp.
16. Zeugprobe. Türkischroth.

Exotische Rubiaceen, die sich zum Rothfärben eignen.

Die Rubia tinctorum ist nicht die einzige Pflanze, deren Wurzel rothe, mit dem Alizarin oder Purpurin verwandte Farbstoffe enthält.

In Indien benutzt man verschiedene Produkte aus der Familie der Rubiaceen, die bis jetzt nur in kleineren Mengen nach Europa gebracht wurden, da es wenig vortheilhaft wäre, sie an Stelle des Krapps zu verwenden.

Ed. Schwartz und D. Koechlin haben verschiedene Produkte, welche Gonfreville aus Indien mitgebracht hat, in Bezug auf ihre färbenden Eigenschaften untersucht.[1]) Diese sind:

Die Chavaver, Chaywurzel, Oldenlandia umbellata, eine Pflanze, die fast ausschließlich auf der Küste von Malabar und Koromandel angebaut wird; ihre Wurzeln werden in jenen Gegenden statt des Krapps zum Türkischrothfärben der baumwollenen Garne verwendet. — Sie wächst in sehr leichtem trocknen sandigen Boden in der Nähe des Meeres. Die Wurzeln der kultivirten Pflanze sind sehr dünn, ungefähr 1 Millimeter im Durchmesser und ½ Meter lang; die der wildwachsenden Pflanze sind kürzer und sollen einen besseren Farbstoff liefern. Ihre Farbe ist im Innern hellgelb, außen grau. Sie ist zäher und schwieriger zu pulverisiren als die Krappwurzel und besitzt eine saure Reaktion, weshalb es vortheilhafter ist, sie vor der Anwendung zum Färben mit Wasser auszuwaschen; auch ist es nothwendig, dem Bade eine gewisse Menge Kreide oder kohlensaures Natrium zuzusetzen. Man steigert die Temperatur allmälig von 30° R. bis zum Kochen. Die Zeit ist proportional zu der Menge des auszulaugenden Farbstoffes. Die mit dieser Wurzel dargestellten Farben sind weniger orangefarben als die aus der Nonawurzel und nähern sich den Krappfarben. Das mittelst einer Oelbeize dargestellte Roth läßt sich im Seifenbade in einem geschlossenen Kessel vollständig aviviren

[1]) Bulletins de la Société industrielle, Bd. V, pag. 301 ff.

Das Roth, Rosa, Schwarz, Braun und Violet auf ungeölter Baumwolle halten die Operationen mit Seife und Salpetersäure ebenso gut aus wie die Krappfarben und stehen diesen an Lebhaftigkeit und Aechtheit nicht nach.

Der Einfuhr und dem Gebrauche dieser Wurzel in Europa steht der Umstand entgegen, daß sie kaum den vierten Theil soviel rothen Farbstoff enthält als mäßig guter einheimischer Krapp, so daß der Krapp sie vollkommen ersetzt und dabei noch wohlfeiler zu stehen kommt. Ihre Eigenschaften sind denen des Avignoner Krapps vollkommen gleich; während die übrigen indischen Rubiaceen ohne Ausnahme zu sauer, obwol bedeutend reicher an Farbstoff sind.

Ueber die chemische Beschaffenheit dieser Wurzel ist noch nichts Genaueres bekannt. Schützenberger giebt an, daß die Chaywurzel Chlorogenin und Alizarin enthält, und daß es sehr leicht ist, sie wegen ihrer natürlichen sauren Beschaffenheit und der Abwesenheit von Calciumsalzen durch Behandlung mit Alkohol auszulaugen.

Der Munjeet, Munjeha, Rubia Munjith, ist dadurch ausgezeichnet, daß der Stengel mehr Farbstoff enthält als die Wurzel.

Im trocknen Zustande ist er fast ebenso reich als guter Avignoner Krapp, enthält aber viel gelbe und saure Theile; auch kann man keine ächten Farben damit herstellen.

Obgleich das auf geöltem Zeuge dargestellte und avivirte Roth anfänglich sehr intensiv ist, wird es doch unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen schnell zerstört. Diese Erscheinung scheint anzudeuten, daß die Färbung nicht vom Alizarin oder Purpurin herrührt, und Stenhouse hat in der That in dem Munjeet die Existenz eines eigenthümlichen Farbstoffs nachgewiesen, welchen er Munjistin nennt.

Er laugt den zu einem feinen Pulver zerriebenen Munjeet durch eine kochende Lösung von schwefelsaurem Aluminium aus (500 Gramm Munjeet, 1 Kilogramm schwefelsaures Aluminium, 8 Kilogramm Wasser). Beim Kochen des Filtrates scheidet sich ein hellrother Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird. Der Rückstand giebt, mit Schwefelkohlenstoff ausgelaugt, an diesen seinen Farbstoff ab, während eine unlösliche harzartige Masse zurückbleibt. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs erhält man ein hellrothes Extrakt, welches aus Munjistin und Purpurin zusammengesetzt ist. Behandelt man dieses Gemenge in kochendem, mit Essigsäure versetztem Wasser, so bleibt das Purpurin unlöslich zurück, während das Munjistin sich mit gelber Farbe auflöst und beim Erkalten wieder ausscheidet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man es in Gestalt goldgelber glänzender Blättchen.

Das Munjistin ist schmelzbar und krystallisirt beim Erkalten, in kaltem Wasser ist es wenig löslich, ziemlich leicht in kochendem; es löst sich ferner in kaltem, leichter noch in warmem Alkohol auf. Mit kohlensaurem Natrium, Ammoniak und kaustischen Alkalien giebt es hellrothe Flüssigkeiten. Barytwasser giebt einen gelben Niederschlag, Aluminiumhydroxyd einen hellorangefarbenen Lack. Es löst sich in Schwefelsäure auf.

Stenhouse[1]) stellt für das Munjistin die Formel $C_8 H_6 O_3$ auf; konzentrirte Salpetersäure verwandelt das Munjistin in Phtalsäure und Oxalsäure. Kaustisches Ammoniak verwandelt es in eine braune humusähnliche Substanz.

Ist die oben angegebene Formel genau, so gehört das Munjistin zu einer anderen Reihe als die Krappfarbstoffe, welche alle 14 Atome Kohlenstoff enthalten.

Nona. — Die unter diesem Namen bekannte Wurzel ist die Wurzel eines Baumes, welches zur Spezies der Guilandina gehört. Im äußeren Ansehen unterscheidet sie sich wenig von der Krappwurzel; sie ist zäher und schwieriger zu vermahlen als diese und sehr reich an gelben und sauren Substanzen. Auch ist es besser, sie vor dem Gebrauch nicht allein mit kaltem Wasser zu waschen, sondern auch beim Färben kohlensaures Natrium hinzuzusetzen, da es durch die Erfahrung hinreichend bestätigt ist, daß, um mit Krapp und den analogen Rubiaceen ächte Nüancen zu erhalten, das Bad vollkommen neutral sein muß.

Beim Färben wird die Nonawurzel sehr fein pulverisirt mit der fünfzigfachen Menge kaltem reinen Wasser gewaschen und $\frac{1}{8}$ ihres Gewichtes kohlensaures Natrium hinzugesetzt. Die Temperatur wird von 30° R. allmälig bis zum Kochen gesteigert. Man erhält hierdurch auf geöltem Zeug ein sehr intensives Roth, welches nach dem Aviviren im geschlossenen Kessel mit Seife und etwas Zinnsalz sich in ein dem gewöhnlichen Türkischroth sehr ähnliches Scharlach verwandelt. Ungeöltes Zeug nimmt eine ähnliche, wenngleich etwas gelblichere Farbe als mit Krapp an und behält diese Farbe nach dem Aviviren.

Die Ouongkoudou-Wurzel enthält zwischen $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ soviel rothe Stoffe als guter Avignoner Krapp. Sie ist nicht so sauer als Munjeet und erfordert einen Zusatz von 3 Prozent kohlensaurem Natrium. Die

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXXX, pag. 325. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLXXIII, pag. 366. — Polytechnisches Centralblatt, 1864, pag. 491. — Chemisches Centralblatt, 1864, pag. 1045.

Farben sind weniger ächt und weniger lebhaft als die aus der Ronawurzel dargestellten.

Die Hachrout-Wurzel unterscheidet sich von der Ronawurzel weder hinsichtlich ihres Gehaltes an Farbstoff noch in ihren färbenden Eigenschaften.

Alle diese Rubiaceen sind bis jetzt nur wenig untersucht.

Literatur über Krapp und Mordants.

Dingler's polytechnisches Journal, Bd. I, pag. 59, Wolle und Tuch scharlach zu färben; Bd. XVIII, pag. 39 und 399, Krappcarmin; Bd. XIII, pag. 224, Chemische Analyse der Krappwurzel; Bd. XIV, pag. 478, Verbesserung in der Methode in der Krappbereitung; Bd. V, pag. 202, Ueber Beizen in der Druck- und Färbekunst; Bd. VII, pag. 118, Scharlachfärben mit Färberröthe; Bd. XVI, pag. 477, Verfahren, eine neue rothe, helle oder dunkle Farbe und ein blasses Blau auf einem rothen Grunde zu erzeugen; Bd. XX, pag. 476, Chromgrün und Chromgelb auf farbigen Kalikos; Bd. XXVII, pag. 53, Chromgrün auf Türkischroth; Bd. XXXI, pag. 123, Auf Kalikos in gedruckten Dessins das ächte Krapprosa darzustellen; Bd. XXII, pag. 70, Tafeldruckschwarz auf Türkischroth; pag. 134, Aecht Violet und Lila auf Baumwolle und Leinwand; Bd. XXVII, pag. 51, Chromgelb auf Türkischroth; Bd. XXX, pag. 30, Ueber den Mordant zum Roth der Indiennenfabrikanten; Bd. XIX, pag. 109, Entdeckungsmittel der Krappverfälschung; Bd. XXII, pag. 160, Ueber Alizarin; Bd. XXIII, pag. 73, Verfahren, dem Krapp das falbe Pigment zu entziehen; Bd. XXIV, pag. 550; Neue Untersuchungen über den Farbstoff des Krapps; Bd. XXVII, pag. 196, Ueber den Krapp und die Färberröthe; pag. 200 ff, Bericht über die Frage: Wie kann der Farbstoff des Krapps abgeschieden und dadurch die in einem bestimmten Gewicht Krapp enthaltene Quantität desselben bestimmt werden? Wie kann der Werth einer Krappwurzel im Vergleich mit einer andern leicht und schnell bestimmt werden? pag. 218, Ueber den Krapp und seine färbenden Theile; pag. 227, Ueber die färbenden Eigenschaften der frisch gesammelten Krappwurzel; Bd. XXXIII, pag. 158, Lagier's Krappblumen; Bd. XLVII, pag. 317, Ueber die Analyse des Kuhkothes und die Anwendung desselben; pag. 376, Bericht darüber von Koechlin; Bd. XXXIX, pag. 394, Chemische Untersuchung des Kuhmistes von Morin; Bd. LII, pag. 193, Vergleichende Untersuchung des Avignoner und Elsaſſer Krapps, von Schlumberger; Bd. LV, pag. 136, Bemerkungen dazu von Robiquet, Bd. XXXIX, pag. 385, Dandrillon's Verfahren, dem Krapp allen rothen Farbstoff zu entziehen; Bd. XLIII, pag. 381, Ueber die Färbstoffe des Krapps, von Gauthier de Claubry und Persoz; Bd. XLVI, pag. 123, Ueber den rothen Färbestoff des Krapps, von Robiquet, Bd. LVII, pag. 454, Schlumberger's Bericht über die Lösung der Preisaufgaben; Bd. LVIII pag. 42; Ueber Alizarin, von Robiquet; Bd. LVIII, pag. 283, Ueber den Krapp, von Schlumberger; Bd. LXXIV, pag. 432; Verbesserte Methode, den Farbstoff des Krapps ohne Färbeprozeß zu befestigen, von Delarne; Bd. LXXVII, pag. 291, Ueber ein Mineralsalz, welches den Kuhkoth beim Reinigen von den gedruckten Baumwollenzeugen ersetzen kann; Bd. LXXIII, pag. 47, Ueber die Gewinnung eines

rothen Farbstoffs aus dem Krapp und dessen Anwendung zum Zeugdruck, von Collomb; Bd. LXII, pag. 158, Ueber den Krappbau; Bd. LXIV, pag. 195, Ueber den Krapp, nach Runge; Bd. LXIV, pag. 195, Bemerkungen über Runge's Monographie, von Robiquet; Bd. LXV, pag. 207, Ueber einige Eigenschaften des rothen Krapppigmentes, von Schwarz; Bd. LXVII, pag. 239, Zur Kenntniß der Krappsorten und Beiträge zur Krappfärberei; Bd. LXIX, pag. 233, Beobachtungen über den Krapp, von Decaisne; Bd. LXX, pag. 124, Ueber den Einfluß des Vaterlandes und des Alters auf das Färbevermögen der Krappsorten und über die Prüfung der letzteren, von Schlumberger; Bd. LXXII, pag. 380, Ueber Robiquet's Alizarin und Runge's Krapproth, von Runge; Bd. LXXVII, pag. 294, Ueber Krapp, die Benutzung des Krapproths zum Tafeldruck und das Verhalten dieses rothen Farbstoffs gegen einige Salze, von Gräger; Bd. LXXVI, pag. 450, Ueber die Präexistenz des Farbstoffs in der Krappwurzel, von Robiquet; Bd. LXXIX, pag. 275, Ueber das Befestigen der Eisenbeizen auf den Baumwollenzeugen, von Schlumberger; Bd. LXXXII, pag. 133, Werdet's Verfahren, Wollentuch mit Krapp zu färben, ohne daß es weißen Schnitt erhält; Bd. LXXXIII, pag. 210, Verfahren, den Krapp, welcher zum Färben benutzt worden, noch einmal dazu brauchbar zu machen; Bd. LXXXIV, pag. 160, Ueber Behandlung der für Krappfarben bedruckten Zeuge vor dem Kuhkothen; Bd. LXXXV, pag. 204, Bericht von Schlumberger über Koechlin's Verfahren, den Farbstoff aus dem Krapp zu extrahiren, Bd. XCI, pag. 55, Technologie des Krapps, von Girardin und Grelley; Bd. XCII, pag. 64, Verfahren, Garancin aus dem schon zum Färben benutzten Krapp zu bereiten, Patent von Steiner; pag. 156, Methode zur quantitativen Bestimmung des Farbstoffs des Garancins; Bd. XCV, pag. 239, Swindell's Methode, den Krapp zu reinigen, und Vorbereitung der Zeuge zum Krappfärben; Bd. XCVII, pag. 297, Anweisung zum Gebrauch des Garancins; Bd. XCVIII, pag. 48, Ueber Krapp, Garancin und Garancé, von Leitenberger; Bd. C, pag. 38, Versuch über die Theorie der Fabrikation mit Krappfarben bedruckter Kattune, von Saß; pag. 78, Verfahrungsart, um das Olivenöl zur Oelbeize der Türkischrothfärber vollkommen geeignet zu machen; Bd. CI, pag. 205 ff., Ueber die gegenwärtig gebräuchlichen Verfahrungsarten, um die Baumwollenzeuge türkischroth zu färben; Bd. CIV, pag. 64, Türkischroth, Patent von Greenwood und Mercer; Bd. CIX, pag. 133, Ueber die Anwendung der Harzseife zum Bleichen von Baumwollenzeugen für den Krappfarbendruck; Bd. CVIII, pag. 60, Ueber die Ternir- oder Verwandlungsfarben, von Kurrer; Bd. CX, pag. 61, Ueber den Prozeß des Krappfärbens; Bd. CXIV, pag. 216, Ueber die Theorie der Türkischrothfärberei, von Persoz; Bd. CI, pag. 247, Der Bau des Krapps am Niederrhein; Bd. CIII, pag. 124, Beiträge zur Kenntniß des Krapps, von Schiel; pag. 420, Verfälschung des Krapps, von Girardin; Bd. CIV, pag. 389, Krappkultur in Zeeland, von Decaisne; Bd. CV, pag. 43, Bereitung des Garanceux aus Krapprückständen, von Wydler; Bd. CVI, pag. 293, Ueber die Farbstoffe des Krapps, von Schunck; Bd. CIX, pag. 182, Ueber die Farbstoffe des Krapps, von Higgin; Bd CX, pag. 40, Untersuchung des Krapps, von Schunck; Bd. CXI, pag. 213, Farbstoffe des Krapps, von Higgin; Bd. CXVIII, pag. 315, Ueber sogenannten ostindischen Krapp, Rubia Munjista, von Schumann; Bd. CXIX, pag. 204, Ueber die Rothbeize, von Calvert; Bd. CXXVI, pag. 371, Verfahren zum Oelen der Baumwollenzeuge für das Türkischrothfärben, von Mercer und Greenwood; Bd. CXXIX, pag. 222, Verfahren zum Fixiren des

Krapppigments beim Färben und Drucken, Patent von Johnson; Bd. CXXIX, pag. 292, Verwendung der russischen Krappwurzel zum Türkischrothfärben, von Kurrer; Bd. CXXXII, pag. 213, Neues Kuhkothsalz zum Reinigen der mit Beizen bedruckten Kattune, Patent von Higgin; Bd. CXXXIII, pag. 121, Ueber essigsaure und andere Verbindungen der Thonerde, von Crum; Bd. CXXXIV, pag. 140, Ueber die Anwendung von phosphorsaurem Kalk und Natron, statt des Kuhkoths in der Kattundruckerei; pag. 143, Kieselsaures Natron zum Befestigen der Thonerde- und Eisenmordants; pag. 317, Kuhkothsalz, von Barnes; Bd. CXX, pag. 199, Verbesserung in der Darstellung topischer Krappfarben; Bd. CXXIV, pag. 201, Verfahren, den Krapp für das Färben zu verbessern (Krappblumen), von Julian; Bd. CXXVI, pag. 206, Ueber die Krappblumen, von Julian und Roquer, Bericht von Schlumberger; pag. 372, Verfahren, den Krapp zu verbessern, von Kurtz; Bd. CXXXI, pag. 345, Ueber die Löslichkeit des Krappfarbstoffs in fetten Oelen, von Schwartz; pag. 398, Ueber Ausziehung des Farbstoffs der Krappblumen mit Holzgeist, von Gerber und Dollfus; pag. 462, Krappfarben, von Weiß; Bd. CXXXII, pag. 457, Krappalkohol bei der Fabrikation der Krappblumen; Bd. CXXXV, pag. 398, Straite's Behandlung des Krapps, um ihn für das Färben zu verbessern; Bd. CXLI, pag. 63, Neue Mordants für Kattundruckereien, von Kopp; pag. 130, Ueber die zum Türkischrothfärben gebräuchlichen Oele, von Pelouze; Bd. CXLII, pag. 218, Anwendung von Chlorkalk zum Weißmachen der mit Garancin gefärbten Baumwollenzeuge, von Royet und Steinbach; Bd. CXLIV, pag. 399, Färben mit Garancin, nach Gatty; Bd. CXLV, pag. 53, Ueber das Krappviolet und seine Umwandlung in Krapproth durch Abziehen und Substitution des Beizmittels, von Koechlin; Bd. CXLVI, pag. 142, Verfahren, um dem Garancin die beim Färben schädlichen Unreinigkeiten (Pektin, Pektinsäure, Harze u. s. w.) zu entziehen, Patent von Higgin; Bd. CXLVII, pag. 465, Verfahren mit Anwendung von Glycerin in der Kälte mittelst Krapp zu färben, von Arnaudon; Bd. CXLIX, pag. 287, Verfahren, die unbedruckten Stellen der mit Garancin gefärbten Kattune mittelst Chlorverbindungen weiß zu bleichen, von Koechlin; Bd. CL, pag. 318, Verfahren zum Kuhkothen der mit Beizen gedruckten Kattune, von Knowles; pag. 383, Unterschwefligsaure Salze als Beizen beim Kattundruck, von Kopp; Bd. CLI, pag. 287, Krappextrakt für topisches Dampfviolet, von Hartmann; Bd. CLII, pag. 61 und Bd. CLVIII, pag. 378, Neue Zersetzungsweise des Chlorkalks, einerseits zum Weißmachen der unbedruckten Stellen der mit Krapp (oder Garancin) gefärbten Kattune, andrerseits zum topischen Weißätzen der mit Krapp gefärbten Kattune in der Chlorkalkküpe, von Sacc; Bd. CLIII, pag. 374 und 431, Verfahren zur Darstellung von Krappdampfroth für den Zeugdruck, von Gatty; Bd. CXL, pag. 237, Krappextrakt für den Zeugdruck, von Woolbert; Bd. CXLI, pag. 390, Apparat zum Neutralisiren des Garancins, von Mardon; pag. 391, Abnahme des Farbstoffgehalts im Avignonkrapp, von Gasparin; Bd. CXLII, pag. 135, Ueber die Natur des Krappfarbstoffs, von Schwartz; pag. 139, Ueber die Löslichkeit des Krappfarbstoffs in heißem Wasser, von Plessy und Schützenberger; pag. 215, Werthbestimmung des Garancins und Krapps, von Hannes; Bd. CXLVI, pag. 217, Darstellung von Krappextrakt zum Färben und Bedrucken der Zeuge, von Verdeil; Bd CLXVII, pag. 159, Ueber die Darstellung von Krappextrakt, von Koechlin; pag. 450, Krappextrakt mittelst konzentrirter Schwefelsäure, von Schwarz; pag. 451, Garancinfabrikation, von Pinkoff; Bd CXLIX,

pag. 205, Behandlung des Krapps, um sogenanntes Alizarin des Handels und verbessertes Garancin zu fabriziren, von Pinkoff und Schunck; Bd. CL, pag. 118, Verfahren, den Krapp und das Garancin auf Verfälschung mit Farbehölzern und gerbstoffhaltigen Substanzen zu untersuchen, von Pernod; Bd. CLI, pag. 208, Ueber die Darstellung eines Purpurlacks aus Krapp oder Garancin, von Khittel; Bd. CLII, pag. 159, Bereitung des Alizarin mittelst Schwefelkohlenstoff, von Vilmorin; Bd. CLIII, pag. 428; Ueber Kopp's Verfahren zur Darstellung von Alizarin, von Gauthier de Claubry; Bd. CLV, pag. 206, Verfahren zur Garancinfabrikation, von Verdeil und Michel; pag. 447, Behandlung des Krapps zur Darstellung von Garancin und Krappextrakt, von Higgin; Bd. CLVII, pag. 148, Benutzung der Waschwässer von der Garancinbereitung, von Faure und Pernod; Bd. CLXI, pag. 319, Bolley's Untersuchung eines in der Türkischrothfärberei als Zusatz zu den Oelbeizen empfohlenen Geheimmittels; Bd. CLX, pag. 73, Kopp's Verfahren zum Ausziehen des Farbstoffs; Bd. CLIX, pag. 160, Mucklow's Reinigung der Krappwurzel; Bd. CLXVI, pag. 364, Darstellung der essigsauren Thonbeize; Bd. CLXIV, pag. 218, Koechlin, Ueber eine Verbindung von Eisenoxyd und Bleioxyd, vermittelst welcher Blau und Grün auf Krappartikeln erzeugt werden kann; pag. 55, Lenßen, Ueber Darstellung von essigsaurer Thonerde aus schwefelsaurer Thonerde; Bd. CLXX, pag. 314, Lightfoot, über Unterscheidung der mit Krapp und Garancin gefärbten Zeuge; Bd. CLXXI, pag. 446, Bolley, über die Zusammensetzung des Alizarins und Purpurins; Bd. CLXXVII, pag. 296, Kopp's Verfahren zur Fabrikation von Purpurin und Alizarin und über die Anwendungen dieser Krappextrakte; Bd. CLXXIV, pag. 60, Verfahren zur Darstellung des gelben Alizarins aus dem grünen; Bd. CLXXVI, pag. 48, Schützenberger, über die Farbstoffe des Krapps; Bd. CLXXVIII, pag. 414, Pimont's Verfahren zur Nachweisung einer Krappverfälschung; Bd. CLXXIX, pag. 327, Ueber Darstellung von Alizarin im Kleinen, von Young; Bd. CLXXIX, pag. 483, Pernod's Verfahren zur Gewinnung des Farbstoffs aus dem Krapp; Bd. CLXXX, pag. 237, Dollfus-Miegs, Verfahren zur Verbesserung des Garancins; Bd. CLXXIX, pag. 45, 351, Bolley's Untersuchungen über die Krapppigmente; Bd. CLXXXV, pag. 306, Schäffer, Ueber das Pernod'sche Krappextrakt, durch welches alle Krappfarben mittelst des Tafeldrucks hervorgebracht werden können; pag. 304, Pernod's Krappextrakt, welches unmittelbar auf die Zeuge gedruckt werden kann; Bd. CLXXXIV, pag. 376, Koechlin, über die färbenden Eigenschaften des Alizarins.

Polytechnisches Centralblatt.

1852, pag. 771. — 1854, pag. 451, 753. — 1856, pag. 139, 423, 809, 1401. — 1857, pag. 137, 342, 533, 1596. — 1858, pag. 139, 1100, 1227. — 1859, pag. 412, 609, 808, 977, 1378, 1423. — 1860, pag. 73, 403. — 1861, pag. 140, 1083. — 1862, pag. 145. — 1863, pag. 490. — 1864, pag. 491, 668, 963. — 1865, pag. 405. — 1866, pag. 177, 381.

Annalen der Chemie und Pharmacie.

Bd. XX, pag. 74, 196; Bd. LXVI, pag. 175, 317; Bd. LXXV, pag. 1; Bd. LXXVIII, pag. 246; Bd. LXXX, pag. 32, 327; Bd. LXXXI, pag. 336; Bd. LXXXII, pag. 205, 215; Bd. LXXXVII, pag. 344; Bd. LXXXIX, pag. 156; Bd. CXXX, pag. 325.

Polytechnisches Notizblatt.

1854, pag. 94. — 1859, pag. 190, 1040, 1706. — 1861, pag. 200. — 1866, pag. 267.

Journal für praktische Chemie.

Bd. V, pag. 362; Bd. VI, pag. 130; Bd. XLII, pag. 13; Bd. XLV, pag. 286; Bd. XLVI, pag. 1; Bd. XLVIII, pag. 299; Bd. LV, pag. 385; Bd. LVI, pag. 85; Bd. LXVII, pag. 154; Bd. LXX, pag. 154; Bd. XCI, pag. 229 u. 382; Bd. XCIII, pag. 382; Bd. XCVI, pag. 263; Bd. CLIX, pag. 305.

Chemisches Centralblatt.

1859, pag. 380. — 1860, pag. 331. — 1864, pag. 1045. — 1865, pag. 541.

Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse.

Bd. I, pag. 93, 126, 146, 175, 194, 209; Bd. II, pag. 215; Bd. IV, pag. 125, 130, 144; Bd. V, pag. 145, 159; Bd. VII, pag. 99, 147; Bd. VIII, pag. 293, 401; Bd. X, pag. 47, 329, 344; Bd. XI, pag. 270, 332; Bd. XII, pag. 307, 321; Bd. XV, pag. 457, 460; Bd. XXIV, pag. 99; Bd. XXV, pag. 180, 184, 366; Bd. XXVII, pag. 5, 232, 342, 346, 395; Bd. XXVIII, pag. 119, 121, 320, 418, 421, 435, 448; Bd. XXIX, pag. 200, 231, 235; Bd. XXXI, pag. 145, 503; Bd. XXXIV, pag. 70; Bd. V, pag. 296; Bd. I, pag. 277, 322; Bd. XIII, pag. 399; Bd. XXV, pag. 317, Bd. XVIII, pag. 316.

Annales de chimie.

1. Série: Bd. IV, pag. 108, 153; Bd. VII, pag. 240; Bd. XXV, pag. 295; Bd. XXVI, pag. 255; Bd. X, pag. 328; Bd. XII, pag. 74; Bd. IV, pag. 104, 159; Bd. XXX, pag. 193; Bd. IV, pag. 112, 150; Bd. IX, pag. 143; Bd. XXVI, pag. 251; Bd. XII, pag. 196; Bd. XXVI, pag. 251; Bd. XXXI, pag. 198; Bd. LVII, pag. 329; Bd. L, pag. 170, 313; Bd. XXXI, pag. 129; Bd LVII, pag. 95, 322; Bd. LI, pag. 328; Bd. LVII, pag. 317; Bd. LIX, pag. 58, 71; Bd. L, pag. 154; Bd. LXIX, pag. 63; Bd. XXXI, pag. 197; Bd. LIII, pag. 184; Bd. XLVIII, pag. 241; Bd. XLI, pag. 124; Bd. XLVIII, pag. 233, 241; Bd. XXXI, pag. 198; Bd. XLI, pag. 125; Bd. LXII, pag. 294; Bd. LXXIV, pag. 193, 267; Bd. LXXVI, pag. 3.

Annales de chimie et de physique.

2. Série: Bd. VI, pag. 201; Bd. XXIV, pag. 225; Bd. XXXIV, pag. 225; Bd. XLVIII, pag. 69; Bd. LXIII, pag. 282, 297; Bd. LXXIII, pag. 274.

3. Série: Bd. XXXV, pag. 373; Bd. XXXVI, pag. 320; Bd. XXXVII, pag. 230; Bd. XXXVIII, pag. 490; Bd. LVI, pag. 102.

Rothholz oder Brasilienholz.

Mit diesem Namen bezeichnet man mehrere Farbhölzer, die ein rothes Pigment enthalten und zum Rothfärben von Geweben benutzt werden, welche mit Thonerde gebeizt sind. Sie stammen von verschiedenen Spezies des zu der Leguminosenfamilie gehörenden

Geschlechtes Caesalpinia, die in Ostindien, Süd-Amerika und auf den Antillen heimisch sind; sie kommen in Scheiten, Blöcken oder Knüppeln zu uns, sind hart und fest und besitzen im Innern eine gelbrothe, auswendig rothbraune Farbe, keinen Geruch und einen süßen, bittern oder adstringirenden Geschmack. Den Speichel färben sie gelbroth.

Das Rothholz wurde schon lange Zeit in Indien zum Färben angewendet und war schon vor der Entdeckung von Vera Cruz (Brasilien) durch Peter Alvarez Cabal (1500) in Europa gebräuchlich. Wir finden z. B. in den Schriften des Spaniers Kimichi (1190) Farbhölzer mit dem Ausdruck Bresil und Brasil bezeichnet; 1494 fanden die Spanier in Amerika Wälder von Rothholz.

Nach Persoz[1]) und Girardin[2]) finden hauptsächlich folgende Sorten in der Färberei Verwendung:

1) Fernambuk- oder Fernambourgholz (Bois de Fernambouk, Brazil wood) auch ächtes Brasilienholz genannt, ist die geschätzteste Sorte; die beste Qualität kommt aus dem Gouvernement Paraibo. Es stammt von der Caesalpinia crista, welche in den Wäldern von Brasilien und Jamaika sehr häufig wächst, und kommt in runden oder abgeplatteten, vom Splint befreiten Scheiten oder Blöcken von 2 bis 30 Kilogramm Gewicht zu uns. Es ist sehr hart und fest und schwerer als Wasser, auf der äußeren Seite roth, im Innern und auf der frischen Spaltungsfläche gelbroth, nimmt aber an der Luft eine dunklere rothbraune Farbe an. Es besitzt einen süßen Geschmack und schwach aromatischen Geruch. Der wässrige Auszug besitzt eine sehr schöne rothe Farbe.

2) Das Brasilienholz — stammt von Caesalpinia brasiliensis, welche in Brasilien wächst. Es sind harte, feste, politurfähige Stücke, welche auf einer frischen Bruchfläche ziegelroth gefärbt sind, jedoch nach und nach an der Luft sich bräunen. An Färbekraft steht es dem Fernambukholz ungefähr um die Hälfte nach und wird durch längeres Liegen besser.

3) St. Marthenholz (fälschlich Martinsholz) — von der Caesalpinia echinata aus den Wäldern der Sierra Nevada in Meriko; Stücke von ungefähr 1 Meter Länge. Die Kloben zeichnen sich dadurch aus, daß sie ungespaltene Stämme sind, stark gefurcht und zum Theil noch mit der innern Rinde bedeckt; sie wiegen ungefähr

[1]) Persoz, Impression des tissus, Bd. I, pag. 535.

[2]) Girardin, Chimie appliquée, Bd. II, 4. édition, pag. 538.

10 bis 20 Kilogramm, sind hart, fest und schwer und mit einer gelblichweißen Rinde bedeckt, im Innern haben sie eine röthlichgelbe Farbe. Es ist weniger dunkel und weniger farbreich als das Fernambukholz und nimmt unter den Rothhölzern die zweite Stelle ein.

4) Nikaraguaholz (Bois de Nicaraque). Es scheint von demselben Baum herzustammen wie das vorige, mit welchem es häufig verwechselt wird. Wahrscheinlich sind es die Zweige vom St. Marthenholz. Es kommt aus der Provinz Nikaragua in Mexiko in armdicken, mit der Rinde versehenen, stark gewundenen, durchlöcherten Stücken in den Handel.

Sein Werth hängt besonders von der Größe der Stücke ab, von denen die längsten die gesuchtesten sind. Es ist hart und fest und mit Furchen durchsetzt, welche oft ebenso lang sind wie das Stück, äußerlich blaßroth, im Innern dunkler roth und schmutzig. Im Allgemeinen ist es tiefer gefärbt als das Sapanholz, welchem es in seinem Aeußern etwas ähnlich sieht.

5) Sapanholz (Sappan- oder Japanholz, Bois du Japon, Sapan wood) — stammt von der Caesalpinia Sappan, einem in dem Königreich Siam, in Westindien, China, Japan, Brasilien, auf den Antillen u. s. w. wachsenden Baum. In den Handel kommen rindenfreie Kloben oder Zweige, welche im Innern einen Kanal haben, der mit einem gelblichrothen Mark erfüllt, bisweilen auch leer ist. Es ist hart, schwer und nimmt eine sehr schöne Politur an. Seine Farbe ist etwas blasser roth als die der übrigen Hölzer derselben Gattung. Man unterscheidet zwei Hauptarten: Das Siamholz, welches in rindenfreien, armdicken Stücken vorkommt und im Innern lebhaft roth gefärbt ist, und das Limaholz, Stücke von 27 bis 33 Millimeter im Durchmesser, im Innern gelblich roth, an der Oberfläche, wo der Sauerstoff der Luft ungehinderter hinzutreten kann, hellroth gefärbt. Das im Handel vorkommende Limaholz ist nur eine Varietät des Sapanholzes. Das Holz von Manila und den andern Philippinen, sowie das Padangsholz sind die schlechtesten Sorten.

6) Brasiliettholz — stammt von Caesalpinia vesicaria, nach Anderen von einem Strauch aus der Gattung Balsamodendron, auf Guayana, den Antillen, hauptsächlich Jamaika, Bahamainseln einheimisch. Nach seinem Vaterland wird es auch Jamaikarothholz, Bahamaholz genannt. Es bildet 54 Millimeter dicke, rindenfreie, mit einer weißlichen Schicht bedeckte Stücke. Das Innere ist rothbraun und mit dunkleren Queradern durchsetzt. Es ist die geringste Sorte Rothholz.

7) Kalifornienholz. Es stammt von einer nicht spezifizirten Caesalpinia aus den Wäldern von Kalifornien. Knotige, gewundene Stücke von verschiedener Länge, sehr hart, von röthlich gelber Farbe auf der frischen Spaltungsfläche, bräunt sich aber an der Luft und wird rothviolet.

8) Terrafirmaholz stammt von einer nicht spezifizirten Caesalpinia von Terrafirma, einer Gegend der Republik Columbia. Die mit der Axt bearbeiteten Stücke werden auf den Schiffen zur Schichtung der Güter benutzt. Es ist hart, schwer, ästig, kompakt und gewunden, mit Längsfasern, im Innern goldgelb, mit konzentrischen, röthlichgelben Ringen, die nach der Mitte hin immer dichter und dunkler werden. Es hat einige Aehnlichkeit mit dem Nikaraguaholz, doch ist seine Farbe gelblicher.

9) Das sogenannte Bahiaholz kommt in großen, viereckig geschnittenen, rindenfreien Scheiten im Handel vor. Seine Farbe ist ursprünglich gelblich und dunkelt nach und nach an der Luft. Es ist von geringerer Güte als das Fernambukholz und nimmt eine mittlere Stufe unter den Rothhölzern ein. Sein Geschmack ist adstringirend und nicht zuckerartig.

Chemische Untersuchung der Rothhölzer.

Das chemische Studium dieser Holzarten läßt noch viel zu wünschen übrig. Man weiß noch nichts Bestimmtes über die Bestandtheile, welche den Farbstoff begleiten, und dieser selbst ist nur wenig gekannt und untersucht; von den erstern läßt sich annehmen, daß sie im Allgemeinen mit den gewöhnlich in den Hölzern vorkommenden übereinstimmen (zuckerartige und adstringirende Verbindungen von organischen Säuren, Harze, Mineralsalze).

Den zahlreichen Rothholzvarietäten wurde bisher nur ein einziger, in allen gleichmäßig vorhandener Farbstoff zugeschrieben; ob mit Recht, ist noch nicht vollständig erwiesen, wenn auch die Uebereinstimmung ihrer färbenden Eigenschaften dafür zu sprechen scheint.

Der Farbstoff des Rothholzes ist in Wasser löslich und kann durch oft genug wiederholtes Auskochen mit Wasser vollständig aus dem Holze ausgezogen werden. Frisch dargestellt ist er schwach gefärbt, von blaßgelblicher Farbe, wird jedoch bei Luftzutritt nach und nach dunkler und geht in ein mehr oder weniger bräunliches Roth über. Augenscheinlich wird der farblose Körper erst durch eine langsame Oxydation zum wirklichen Farbstoff. Die Dekokte zeigen dieselbe

Erscheinung; anfangs sind sie gelb und nehmen an der Luft oder auf Zusatz von lufthaltigem Wasser eine rothe Farbe an. Uebrigens verhalten sich in dieser Hinsicht die verschiedenen Holzsorten, sowie ihre Abkochungen, die unmittelbar nach dem Zerkleinern, und solche, die erst nach längerem Liegen an der Luft gemacht wurden, nicht gleichartig.

Daß der Farbstoff in dem Holze als Glukosid enthalten ist, läßt sich sehr leicht nachweisen. Die Abkochung reduzirt alkalische Kupferlösung sehr wenig, während sofort ein beträchtlicher Niederschlag von Kupferoxydul entsteht, wenn man dieselbe einige Zeit mit Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt hat. Nach dem Kochen besitzt der Farbstoff ein Bestreben zu krystallisiren, das er vorher nicht hatte. Setzt man zu einer mit $\frac{1}{100}$ Säure erhitzten Lösung, welche nur 2° bis 3° B. stark ist, ein Alkalisalz, so bildet sich beim Erkalten ein mehr oder weniger rother Niederschlag, je nachdem die angewendete Flüssigkeit mehr oder weniger oxydirt war. Diese Erscheinung ist vor der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure weit weniger deutlich. Durch den Zusatz eines Alkalisalzes wird die Löslichkeit des Farbstoffes vermindert.

Man kann hiernach annehmen, daß in den Abkochungen von Brasilienholz ein mehr oder weniger oxydirtes Glukosid, sowie eine bestimmte Menge freier Farbstoff enthalten ist, welcher in dieser Form in dem Holze vorher existirte oder sich erst während des Kochens durch Zersetzung gebildet hat.

Das Glukosid, welches in frischen Abkochungen am reichlichsten enthalten ist, wird nicht durch neutrales, sondern nur durch basisch essigsaures Blei gefällt.

Durch Zusetzen von neutralem essigsauren Blei erhält man einen ziegelrothen, wenig voluminösen Niederschlag, welcher außer dem Tannin und einigen fremden Substanzen Brasilin und die schon oxydirten Farbstoffe enthält.

Die kaum gelblich gefärbte abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Färben fast ebenso reiche und schönere Farben als die ursprünglichen Flüssigkeiten und wird durch basisch essigsaures Blei ziemlich reichlich mit hellem Lila gefällt.

Die Oxydation findet übrigens nur unter ganz gewissen Bedingungen statt und wird besonders durch Alkalien oder Ammoniakdämpfe begünstigt, so schwach diese auch sein mögen. Man kann Monate lang in weiten offenen Gefäßen Bahiaholzabkochungen aufbewahren, ohne daß sich die Farbe merklich ändert; sie bleibt hellgelb, während das

Holz selbst sich ziemlich schnell bräunt; diese Erscheinung kann von der Einwirkung der fremden in dem letzteren enthaltenen Stoffe herrühren.

Bis zu einem gewissen Grade kann die Oxydation der Entwicklung des Färbevermögens günstig sein, dauert sie aber zu lange, namentlich unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen, so wirkt sie schädlich und läßt die Farbe vollkommen verschwinden.

Eine Abkochung von Rothholz wird von reduzirenden Agentien ebenso leicht verändert wie von oxydirenden Substanzen; durch Schwefelwasserstoff wird sie entfärbt. Kocht man dieselbe mit $\frac{1}{1000}$ schwefligsaurem Natrium, so nimmt sie durch Einwirkung des Alkalisalzes eine röthliche Farbe an, welche beim Neutralisiren mit einer Säure verschwindet. Ein mit einer solchen Flüssigkeit angesetztes Farbebad ist fast farblos und scheint keine Färbekraft zu besitzen; in dem Maße aber, wie die Temperatur steigt, kommt die Farbe wieder zum Vorschein, und das Färben verläuft ebenso gut als mit der ursprünglichen Flüssigkeit, obwol man einen merklichen Verlust an Farbstoff erleidet.

Durch Säuren geht die Farbe der Brasilienholzabkochung mehr oder weniger ins Orangegelb über, je nachdem das Holz mehr oder weniger oxydirt ist; nach einiger Zeit bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, dessen Farbe gelb ist, wenn die Abkochung gut desoxydirt war, im andern Falle ist sie roth. Dieser Niederschlag kommt von einer theilweisen Zersetzung des Glukosides, da der Farbstoff weniger löslich ist als jenes.

Ein Ueberschuß von konzentrirter Chlorwasserstoffsäure verändert die Farbe ins Hellrothe; auf Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe.

Kaustische oder kohlensaure Alkalien geben eine carmoisinrothe Farbe.

Kalk und selbst Kreide begünstigen hauptsächlich die Oxydation und geben mit Brasilienholzabsud gekocht eine carmoisinrothe Lösung. Die Flüssigkeit bedeckt sich sehr schnell mit einem schwarzen Häutchen, welches bald zu Boden sinkt und durch ein neues ersetzt wird.

Alaun färbt die Flüssigkeit roth, ohne sie indeß zu fällen; macht man jedoch den Alaun durch Zusatz von kohlensaurem Kalium basisch und erhitzt, so scheidet sich ein rother Lack ab; eine ähnliche Erscheinung tritt ein, wenn man essigsaures Aluminium mit Brasilienholzabsud kocht.

Neutrales essigsaures Blei giebt nur einen unbeträchtlichen röthlichen Niederschlag. Die fast farblose abfiltrirte Flüssigkeit färbt

noch ebenso stark und mit einer lebhafteren Farbe als die ursprüngliche Lösung. Es scheint also hiernach, daß essigsaures Blei nur die höher oxydirte Substanz und die fremden Substanzen ausfällt, welche den Glanz der Farbe beeinträchtigen.

Basisch essigsaures Blei giebt einen reichlichen bläulichen Niederschlag. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist fast farblos und zeigt weiter keine irgendwie interessante Erscheinung.

Mit Salpetersäure versetztes Zinnsalz giebt einen röthlichen Niederschlag, der nach und nach in sehr lebhaftes Carminroth übergeht und um so schöner ausfällt, je weniger die Flüssigkeit verändert ist.

Eine Abkochung von Brasilienholz giebt beim Färben bessere Resultate, wenn man sie längere Zeit an einem kühlen Orte aufbewahrt, als wenn sie frisch verbraucht wird. Man kann sich diese Erscheinung, welche in der Praxis wohlbekannt ist, durch die Veränderung und Zersetzung der fremden Substanzen erklären, welche die Reinheit der Nüancen beeinträchtigen; vielleicht auch wird der Farbstoff unter dem Einfluß einer eigenthümlichen Gährung reduzirt.

Dingler[1]) hat eine einfache und leichte Methode veröffentlicht, nach welcher die aus Brasilienhölzern von geringerer Qualität, nämlich Bimaas-, St. Marthens-, Aniola-, Nikaragua-, Siam- oder Sapanholz hergestellten Farbebäder von den gelben Substanzen gereinigt und mit sicherem Erfolg an Stelle des wirklichen Fernambuks verwendet werden können. Das Verfahren besteht darin, daß man der kochenden Flüssigkeit kleine Quantitäten von abgerahmter Milch zusetzt. Das Caseïn wird koagulirt und reißt die gelbe Substanz mit sich nieder. Auch Gelatine kann man zur Reinigung verwenden. Benetzt man die Holzspäne mit Wasser, welches auf den Zentner 2 Kilogramm Gelatine enthält, und läßt die Masse einige Tage lang liegen, so erhält man reichere Bäder als auf die gewöhnliche Art, indem sich der Farbstoff leichter auflöst. Leuchs hat auch beobachtet, daß eine feuchte Gährung von einigen Wochen die Qualität gewisser Hölzer verbessert. Die Farbhölzer zeigen also ein ähnliches Verhalten wie der Krapp, und daraus kann man schließen, daß der reine Farbstoff in der Mutterpflanze auf mannichfache Weise, theils durch die Anwesenheit von fremden Stoffen, theils durch die verschiedenen Verbindungen, in welchen er enthalten ist, modifizirt sein kann.

---

[1]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. XXV, pag. 80. — Annales de chimie, Bd. XVII, pag. 323.

Der Farbstoff des Rothholzes. — Brasilin.

Das Glukosid des Farbstoffs ist noch wenig bekannt. Nach Schützenberger ist es nicht krystallisirbar, löslich fast in jeder Menge Wasser und Alkohol und besitzt einen bittern oder zuckerartigen Geschmack und eine sehr schöne hellgelbe Farbe, wenn es nicht verändert ist.

Man kann es erhalten, wenn man Rothholzauszug im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur bis zu einem Zehntel seines Volumens (10° B.) eindampft und Kochsalz oder schwefelsaures Natrium hinzufügt, wodurch es als eine breiige Masse abgeschieden wird, die in reinem Wasser vollkommen löslich ist.

Die gewöhnlichen Extrakte von Rothholz von 10° bis 20° geben auf Zusatz von Wasser einen gelben flockigen Niederschlag, wonach es den Anschein hat, als ob der Farbstoff in einer konzentrirten Flüssigkeit löslicher wäre als in einer verdünnten. Diese Erscheinung läßt sich dadurch erklären, daß das Glukosid sich während der Bereitung des Extraktes theilweise zersetzt und oxydirt; das bei der Zersetzung sich bildende Produkt wird durch die zuckerartigen Substanzen in Lösung erhalten und scheidet sich ab, wenn durch Verdünnung der Einfluß der fremden Körper vermindert wird.

Der freie aus dem Glukosid abgeschiedene Farbstoff heißt Brasilin.

Das Brasilin wurde zum ersten Male von Chevreul[1]) isolirt und einer genaueren Untersuchung unterworfen. Er verfuhr folgendermaßen: Das pulverisirte Holz wird mit Wasser ausgelaugt, das Extrakt zur Trockne abgedampft, mit Wasser ausgezogen und die Flüssigkeit mit Bleihydroxyd umgerührt, um die freien Säuren fortzuschaffen; alsdann wird abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, die alkoholische Lösung etwas eingedampft, mit Wasser verdünnt und mit Leimlösung versetzt, um das Tannin fortzuschaffen. Man verdampft noch einmal zur Trockne und zieht das Brasilin mit kochendem Alkohol aus, aus welcher Lösung es beim Erkalten krystallisirt.

Bei alten Extrakten und selbst solchen, die nur 1,5 bis 2° B. stark sind, findet man häufig, wenn sie bei Luftzutritt an einem kühlen Ort aufbewahrt wurden, am Boden des Gefäßes einen reichlichen krystallinischen Absatz von Brasilin. Durch Verarbeitung eines solchen

[1]) Annales de chimie, 1. série, Bd. LXVI, pag. 225.

Rückstandes ist Bolley im Stande gewesen, die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Körpers genauer zu untersuchen. [1]) Bolley erhielt diese Abscheidung von Brasilin aus der Fabrik von Müller und Comp. in Basel. Behandelt man die Krystalle, welche sich auf diese Weise freiwillig gebildet haben, mit kochendem absoluten Alkohol und verdampft bei Luftabschluß, so erhält man kleine bernsteingelbe Krystalle von reinem Brasilin (hexagonale Rhomboëder oder kurze schiefe rhombische Prismen). Sie sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich; die wässrige Lösung ist etwas röthlicher gefärbt als die alkoholische. Die geringste Spur Ammoniak ist hinreichend, um die Lösung intensiv carminroth zu färben.

Die in einem Glase aufbewahrten Krystalle nehmen an der Seite, wo sie dem Lichte ausgesetzt sind, eine dunklere Farbe an. Es ist wahrscheinlich, daß der Sauerstoff bei diesem Vorgang betheiligt ist und die Oxydation durch das Licht begünstigt wird.

Beim langsamen Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung von Brasilin, oder wenn man diese längere Zeit sich selbst überläßt, scheiden sich außer den gelben voluminösen Krystallen auch kantharidengrüne Blättchen ab, welche Stickstoff enthalten. Letztere entstehen wahrscheinlich durch die gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff.

Die Krystalle des Brasilins sind wasserfrei und zersetzen sich zwischen 130° und 140° C. Nach den Analysen von Bolley und Greiff wird seine Zusammensetzung ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{22}\,H_{20}\,O_7 .$$

In gewöhnlichem wasserhaltigen Alkohol erhält man oft verworrene Nadeln von stroh- bis goldgelber Farbe, die zum quadratischen System gehören und 2 Moleküle Krystallwasser enthalten:

$$C_{22}\,H_{20}\,O_7 + 2\,H_2O.$$

Das Krystallwasser geht bei 80° C. fort.

Bolley hat kein anderes Substitutionsprodukt erhalten, welches fähig wäre, diese Formel zu kontroliren. Nach ihm verbindet sich das Brasilin mit saurem schwefligsauren Natrium und liefert ein farbloses krystallisirendes Produkt. In Folge dieser Reaktion müßte man das Brasilin zu den Aldehyden rechnen.

---

[1]) Bolley und Greiff, Schweiz. polytechnische Zeitschrift, 1864, Bd. IX, pag. 134. — Journal für praktische Chemie, Bd. CXIII, pag. 351. — Polytechnisches Centralblatt, 1865, pag. 267.



Durch Erhitzen von reinem Brasilin mit wasserfreier Essigsäure auf 140° erhält Schützenberger einen in Wasser unlöslichen Körper, welcher aus Alkohol in sehr hellgelben Nadeln krystallisirt. Aus dieser Verbindung, über welche bis jetzt noch nichts Näheres veröffentlicht ist, wird das Molekulargewicht des Brasilins endgiltig festgestellt werden können. Da Essigsäure auf das Brasilin einwirkt und eine Essigsäureverbindung giebt, so verhält sich das Brasilin wie ein Alkohol und zwar wahrscheinlich wie ein vielatomiger Alkohol. Analog dem Hämatin giebt auch das Brasilin beim Erhitzen mit Ammoniak in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° eine farblose Amidverbindung, welche sich bei Luftzutritt sehr leicht verändert und sich wie eine wahre Base verhält. [1])

Die Formel des Brasilins und die des Hämatins aus dem Campecheholz stehen in naher Beziehung zu einander; sie weichen nämlich nur um die Elemente der Phenylsäure von einander ab:

Brasilin . . .	$C_{22} H_{20} O_7$
Hämatin . . .	$C_{16} H_{14} O_6$
Phenol	$C_6 H_6 O$

Dieses nahe Verwandtschaftsverhältniß erklärt die Analogie der beiden Farbstoffe, eine Analogie, welche so groß ist, daß einige Chemiker dieselben für völlig identisch hielten. Diese Identität existirt jedoch in der That nicht und ist durch keine neuere chemische Untersuchung erwiesen. Aus den obigen Formeln ist auch leicht ersichtlich, weshalb das Hämatin bei der Oxydation mit Salpetersäure nur Oxalsäure liefert, während man durch Oxydation resp. Nitrirung des Brasilins gleichzeitig Trinotrophenylsäure oder Pikrinsäure erhält.

Anwendung des Rothholzes.

Das Rothholz kommt in der Technik in folgenden Formen zur Verwendung:

1) das geraspelte oder gemahlene Holz. Es dient zur Roth-, Rosa-, Amaranth- und Carmoisinfärberei; häufig wird es auch mit Garancin zum Färben der Garancinartikel vermischt.

2) Brasilienholzabsud — wird erhalten durch Kochen des pulverisirten oder zerkleinerten Holzes mit dem 18 bis 20fachen Gewichte

[1]) Schützenberger und Paraf, Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXXI, pag. 50.

Wasser durch Wasserdampf, oder auch durch methodisches Auslaugen des Holzes mit heißem Wasser. Er dient zur direkten Färberei, zur Fabrikation von konzentrirten Extrakten und zu Lacken.

3) Auf 10°, 15° oder 20° B. eingedampfte oder auch feste Extrakte.

Diese für den Transport und die Darstellung von Druckfarben sehr geeigneten Präparate werden jetzt schon häufig in den Fabriken angewendet. Ihre Darstellung werden wir weiter unten in dem Kapitel von den Extrakten der Farbehölzer besprechen.

Die Qualität dieser Extrakte ist in den verschiedenen Fabriken sowol hinsichtlich der Reinheit und Frische der Nüancen sowie an Gehalt sehr verschieden. Diese Unterschiede rühren theils von der Beschaffenheit der Hölzer, theils von der Sorgfalt her, welche man bei der Verdampfung darauf verwendet hat, die Oxydation zu verhüten.

4) Lackfarben (Carminlack, Venetianischer Kugellack, Wiener, Florentiner, Berliner Lack, neuer Lack 2c.). Sie werden hauptsächlich zum Bedrucken von Papier und in der Malerei gebraucht. Ueber die Fabrikation der Lacke werden wir einen besonderen Artikel bringen.

Das an sich wenig gefärbte Brasilin gehört zu der Klasse von Pigmenten, welche auf den Gewebsfasern — welcherlei Art diese auch sein mögen — nur mit Hilfe eines Uebertragungsmittels, also eines Mordants, befestigt werden können. Dieser bewirkt, wie beim Krapp, nicht blos das Anhaften des Farbstoffs, sondern dient auch noch dazu, die Farbe hervorzurufen. Wenn wir ein mit Thonerde, Eisenoxyd oder einer Mischung von beiden mordancirtes Gewebe mit Rothholz färben, so erhalten wir Farben, die bis zu einem gewissen Grade an die des Krapps oder vielmehr der Cochenille erinnern, nämlich: Roth und Rosa mit Thonerde, Grauviolet oder Schwarz mit Eisenoxyd und eine Art Braun mit einer Mischung von beiden; Roth mit Zinnoxyd. Die violetten und schwarzen Farben lassen sehr viel zu wünschen übrig; dagegen besitzen Roth und Rosa einigen Glanz und Lebhaftigkeit, sind aber nicht haltbar und verschwinden schließlich unter dem Einfluß des Sonnenlichtes. — Mit Chromhydroxyd erhält man eine olivenfarbene Nüance.

Alle diese Farben besitzen keine große Aechtheit und vertragen das Seifen nicht. An Licht und Luft sind sie nicht haltbar und werden durch Alkalien dunkelblau oder purpurroth, durch Säuren gelb gefärbt.

In der Kattundruckerei verwendet man den Farbstoff des Rothholzes nur noch mit Garancin vermischt oder zum Vorfärben (Blenden)

der Mordants vor dem Druck. Die Verwendung desselben zum Blenden ist insofern sehr angenehm, als die Lacke, welche sich dabei bilden, eine sehr geringe Haltbarkeit besitzen und beim Kuhkothen und Färben in Krapp vollkommen verschwinden, nachdem sie ihre Aufgabe erfüllt haben.

Die Abkochungen und Extrakte werden häufig beim Dampffarbendruck zur Erzeugung von Roth gebraucht. Außer dem Verdickungsmittel und dem Farbstoff nimmt man zu diesen Präparaten: 1) essigsaures Aluminium, 2) Zinnchlorid und Oxalsäure, 3) Kupfersalze (essigsaures Kupfer), welche dazu bestimmt sind, die Oxydation während des Dämpfens hervorzurufen und zu beschleunigen. Diese Dampffarben enthalten also alle Bestandtheile des rothen Lacks, welcher durch das Dämpfen auf der Faser gefällt und befestigt wird.

Beispiele von Dampfroth und Dampfrosa mit Rothholz auf Kattun.

Dunkles Dampfroth für Walzendruck.

9	Liter	St. Marthenholzabsud von 3°
1	„	Persische Beeren von 8°
1,5	„	Rothbeize
1,5	Kilogr.	Stärke
0,125	„	salpetersaures Kupfer von 50°.

Dampfrosa auf mordancirtem Zeug.

2,50	Liter	St. Marthenholzabsud von 3°
5,50	„	Wasser
6	Pfund	Gummi
360	Gramm	Zinnlösung für Rosa
50	„	salpetersaures Kupfer von 55°.

Die Zinnlösung für Rosa wird dargestellt aus:

12	Kilogr.	Salpetersäure von 36° B.
3,25	„	Wasser
1,25	„	Salmiak
2,5	„	Zinnchlorid
1,5	„	englisches Zinn.

Applikationsroth.

5 Kilogramm St. Marthenholz von 3° B., darin kochen:
0,25 = Traganthgummi, hinzuzufügen:
600 Gramm Zinnchlorid von 50°
180 = Zinnchlorür
150 = salpetersaures Kupfer
2,1 Kilogramm Zinnlösung für Rosa.

Die Applikationsfarbe bedarf nur der Ruhe, um fixirt zu werden, und verträgt das Dämpfen nicht.

Applikationsrosa.

1 Kilogramm des vorigen Roth
1,5 = Traganthgummiwasser.

Bei diesen Farben ist der Mordant gemischt (Zinnoxyd=Thonerde), oder er besteht nur aus Thonerde oder Zinnoxyd. Das Zinnoxyd giebt der Farbe eine etwas mehr markirte Nüance als die Thonerde.

Beim Färben der Wolle mit Rothholz wird das Zeug vorher mit Zinnoxyd oder Thonerde mordancirt. Auf 10 Kilogramm Wolle nimmt man 1 Kilogramm Weinstein und 2 Liter Zinnlösung für Roth und läßt das Zeug 1 Stunde lang darin kochen. Die Zinnlösung für Roth wird dargestellt aus:

8 Liter Wasser
440 Gramm Kochsalz
1,25 Kilogramm Zinn
8 Liter Salpetersäure.

Das Alaunbad besteht für 10 Kilogramm Wolle aus:

2 Kilogramm Alaun
20 Gramm Schwefelsäure.

Man läßt die Wolle hierin 1 Stunde lang kochen. Für die Dampffarben auf Wolle und Seide und selbst zum Färben ist das Holz, wenigstens für die rothen Farben, zum größten Theil durch die neuen Farben verdrängt worden. Häufiger werden die Farbhölzer zur Darstellung von braunen Farben verwendet und alsdann mit Orseille und anderen Farbstoffen gemischt.

Zum Färben der Wollenzeuge werden ziemlich beträchtliche Quantitäten des Holzes verwendet.

Untersuchung des Rothholzes und der Extrakte.

Die beste Untersuchungsmethode für Rothholz und die daraus dargestellten Produkte besteht darin, einen Färbeversuch oder einen Probedruck damit vorzunehmen. Zu diesem Zweck nimmt man auf eine 25 Quadratcentimeter große, in Streifen mordancirte Probe, ähnlich den beim Garancin verwendeten, 10 Gramm Farbholz und ¼ Liter Wasser und färbt in einem Becherglase, das im Wasserbade erhitzt wird, ½ Stunde lang unter beständigem Umrühren.

Die mit Wasser ausgewaschene Probe wird in ein 80° warmes Kleienbad gebracht, wieder mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Durch Vergleichung mit einer mustergiltigen Probe kann man Gehalt und Schönheit der Farbe abschätzen.

Bei den Extrakten verfährt man ebenso, nur muß man selbstverständlich eine bedeutend geringere Gewichtsmenge anwenden. Das Extrakt von 10° B. hat eine fünfmal so große Färbekraft als das Holz.

Man kann sich auch eine Farbe darstellen aus

20	Gramm	Extrakt
200	„	Thonerdemordant
140	„	Wasser
160	„	gestoßenes Gummi.

Nach der Auflösung des Gummi schlägt man die Farbe durch ein Sieb. Man druckt mit der Walze auf Kattun oder mit dem Model auf Musselin, trocknet, dämpft und wäscht.

Dieser Versuch muß stets mit einem guten, bereits als brauchbar bekannten Extrakt vergleichsweise angestellt werden.

Nachweisung der Farbe auf Geweben.

Es ist sehr leicht zu erkennen, ob ein Gewebe mit Rothholz gefärbt ist. Die Rothholzfarben werden wie Krapp- und Cochenilleroth durch Chlor und unterchlorige Säure entfärbt und hinterlassen nach dem Einäschern einen Rückstand, welcher aus Thonerde oder Zinnoxyd besteht, je nach der Art des angewendeten Mordants. In kochender Seife sind sie nicht haltbar, wodurch sie sich von dem

Krapproth unterscheiden. Durch aufeinanderfolgendes Eintauchen in Chlorwasserstoffsäure und Kalk geben sie ein Violet, welches das Seifen nicht verträgt. Konzentrirte Schwefelsäure färbt Rothholzfarben kirschroth, während Cochenille ein Orangegelb giebt.

17. Zeugprobe. Rothboden aus Limaholzextrakt.

Literatur. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. XXV, pag. 80; Bd. LII, pag. 146; Bd. LIV, pag. 373; Bd. XCIII, pag. 111 und 116. — Annales de chimie, 1. Série, Bd. XII, pag. 211; Bd. XX, pag. 387; Bd. VI, pag. 17. — Chevreul, Mémoire sur le bois de Brésil, Bd. LXVI, pag. 225. — Dingler, 2. Série, Bd. XVII, pag. 323; Bd. XIX, pag. 283. — Bulletins de la Société d'encouragement, XX. Jahrg., pag. 328; LIII. Jahrg., pag. 580.

Blauholz, Campecheholz, Blutholz (Bois de Campêche, Logwood).

Die mit Blauholz auf mordancirten Stoffen dargestellten Farben sind zwar von den Rothholzfarben ziemlich verschieden; aber die bereits erwähnte Analogie in der Zusammensetzung ihrer Farbstoffe veranlaßt uns, dieses Farbematerial hier gleichzeitig abzuhandeln.

Das Campecheholz oder Blauholz kommt in großen von der Rinde und dem Splint befreiten Stücken von ungefähr 200 Kilogramm Gewicht in den Handel. Die stark gefurchte Außenseite ist röthlich- bis schwärzlichbraun, das mit der Luft noch nicht in Berührung gekommene Innere dunkel gelbbraun. Das Holz ist sehr hart und nimmt eine schöne Politur an. Der Geschmack ist zuckerartig und abstringirend, der Geruch der Veilchenwurzel ähnlich; es färbt den Speichel roth.

Der Baum (Haematoxylon Campechianum), dessen Stamm dieses nützliche Färbematerial liefert, gehört zu der Familie der Leguminosen und wächst im mittleren Amerika, auf Jamaika, St. Croix u. s. w. Das Holz hat seinen Namen von der Campechebay in Mexiko, aus welcher es sonst ausgeführt wurde. Es kam wenige Jahre nach der Entdeckung Amerikas nach Europa herüber.

Die verschiedenen Varietäten unterscheiden sich durch die Namen der Gegenden, aus welchen sie herstammen. Es sind:

1) Das Campecheholz von der Campechebay. Es kommt in großen, dicken Scheiten vor, die dunkelbraunroth, außen oft schwarz, innen orangeroth und gewöhnlich an einem Ende spitzig zugehackt, am andern abgesägt sind (spanischer Schnitt).

2) Das Campecheholz aus Jamaika. Die Stücke sind an beiden Enden abgesägt (englischer Schnitt).

3) Das Campecheholz aus St. Domingo und Haiti, das mehr oxydirt zu sein scheint als die ersten Arten.

4) Honduras-Campecheholz.

5) Martinique-Campecheholz.

6) Guadeloupe-Campecheholz.

Die beiden letzten Sorten sind weniger reich und weniger geschätzt als die anderen.[1])

Chevreul (1810) und Erdmann verdankt man die Kenntniß der Eigenschaften und der Zusammensetzung des im Blauholz enthaltenen Farbstoffes. Wie der des Rothholzes ist er in den wässrigen Absuden in dreierlei Form vorhanden: 1) im oxydirten Zustande, 2) als Farbstoff Hämatin oder Hämatoxylin genannt, 3) als Glukosid. Der oxydirte Theil entsteht durch Veränderung des Holzes an der Luft, und von ihm rührt die dunkle Farbe der Abkochungen her. - Diese Oxydation kann übrigens mehr oder weniger weit vorgeschritten sein. So fällt bei konzentrirten flüssigen Extrakten Kochsalz eine harzartige, fast schwarze Substanz, während bei einer Abkochung der Niederschlag hell ziegelroth und krystallinisch ist.

Nach den von Dannenberger im Großen angestellten Versuchen nimmt das Färbevermögen des Blauholzes sehr beträchtlich zu, wenn man es frisch geraspelt auf dem Fußboden einer mit gehobelten Brettern gedielten Remise einige Zoll hoch ausbreitet, 50 Kilogramm Holz mit 30 bis 32 Litern 25° C. warmem Wasser in dünnen Strahlen befeuchtet und öfters tüchtig umschaufelt, um eine zu starke Erwärmung zu verhüten. Diese Behandlung darf nicht länger als 6 bis 8 Wochen dauern. 6 Pfund so behandeltes Holz besitzen dieselbe Färbekraft wie 10 Pfund unverändertes Blauholz.

In den Berliner Kattundruckereien und Färbereien wird das Blauholz ausschließlich in dieser Weise verarbeitet.

Die Veränderungen, welche das Färbematerial hierbei erleidet, erstrecken sich hauptsächlich auf die fremden, das Hämatin begleitenden Stoffe; auch läßt ein gegohrenes Pulver beim Färben die weißen Stellen eines gebeizten Zeuges ziemlich rein. Wahrscheinlich werden bei dieser Gelegenheit die Glukoside des Farbholzes verseift, woraus die Zunahme des Färbevermögens leicht erklärlich ist.

Chevreul stellte zuerst das krystallisirte Hämatoxylin dar, indem er einen trockenen, wässrigen Auszug von Blauholz mit Alkohol aus-

---

[1]) Girardin, Bd. II, pag. 533. — Muspratt-Stohmann, Technische Chemie, 2. Auflage, Bd. II.

laugte. Erdmann behandelt das Campecheholz oder auch einen wässrigen, mit einer größeren Menge Sand vermischten Auszug mit dem 5 bis 6 fachen Volumen Aether. Die zur Syrupdicke verdampfte Flüssigkeit wird mit Wasser gemischt und sich selbst überlassen, wobei nach Verlauf einiger Tage das Hämatoxylin auskrystallisirt.

Bisweilen findet man am Boden der Gefäße, in welchen man das flüssige Blauholzextrakt aufbewahrt, das Hämatin in prachtvollen Krystallgruppen auskrystallisirt. An der Oberfläche besitzen diese Krystalle einen braunen Metallglanz, während das Innere hellgelb ist.

Eigenschaften des Hämatoxylins. — Die Krystalle sind hellgelb, glänzend und durchsichtig; ihr Pulver ist gelblichweiß, sie gehören dem tetragonalen System an. Ihr Geschmack ist zuckerartig, ähnlich dem des Süßholzes, nicht bitter und zusammenziehend. In kaltem Wasser löst es sich nur langsam und in sehr geringer Menge, bedeutend reichlicher in Alkohol, Aether und kochendem Wasser. Eine kalt gesättigte Boraxlösung löst das Hämatoxylin weit leichter als Wasser und kann beim Erhitzen so viel auflösen, daß sie syrupdick wird.

Die rechtwinklig prismatischen Krystalle enthalten 15,1 Prozent Wasser. Läßt man in einer verschlossenen Flasche eine in der Wärme gesättigte Lösung von Hämatoxylin erkalten, so setzt diese nach ziemlich langer Zeit körnige, nicht bestimmbare Krystalle ab, welche nur 6,6 Prozent Wasser enthalten. Diese beiden Formen entsprechen zwei bestimmten Hydraten. Nach den Untersuchungen von Erdmann ist die Formel des trocknen Hämatins $C_{16}H_{14}O_6$. Das prismatische Hämatin enthält 3 Moleküle Wasser, während die körnigen Krystalle nur 1 Molekül enthalten. Ein Theil des Krystallisationswassers entweicht bei 100°; um die letzten Spuren fortzuschaffen, muß man noch stärker erhitzen. Beim Erwärmen schmilzt das Hämatin in seinem Krystallwasser und zersetzt sich nachher, ohne zu sublimiren, unter Zurücklassung eines beträchtlichen Rückstandes von Kohle.

Reines Hämatoxylin, das frei von Oxydationsprodukten und vor dem Zutritt der Luft und des Sauerstoffs geschützt ist, wirkt wie eine schwache Säure und giebt mit Basen farblose Verbindungen. Letztere haben ein großes Bestreben, Sauerstoff zu absorbiren und sich zu färben. Mit Barytwasser erhält man einen weißen Niederschlag, welcher indessen an der Luft schnell blau wird und schließlich eine rothbraune Farbe annimmt.

Weit schwieriger ist es, eine weiße Verbindung mit Alkalien darzustellen, da die Verwandtschaft des Hämatoxylins zum Sauerstoff bei

Anwesenheit von Kali und Natron so groß ist, daß der Zusatz von Alkalien zu einer Hämatoxylinlösung sofort eine veilchenblaue Färbung hervorbringt, welche an der Luft sehr schnell purpurn und dann braun wird; es gelingt indessen doch, wenn man folgendermaßen verfährt: Man sättigt eine kalte Lösung von Blauholz oder Hämatoxylin mit Kochsalz und setzt nach und nach kaustische Natronlauge hinzu, wobei sofort eine Fällung eintritt, da die Alkalihämatoxylinverbindungen in Kochsalz unlöslich sind. Die ersten Theile des Niederschlages sind gefärbt, weil sie die oxydirte Substanz einschließen; filtrirt man diese schnell ab und fährt mit dem Zusatz von Alkali fort, so entsteht ein fast weißer Niederschlag, welcher sich jedoch, wie die Bariumverbindung, bei Luftzutritt sehr schnell färbt.

Auf Zusatz von neutralem und basischem essigsauren Blei entsteht ein weißer, dann blauer Niederschlag. Dieser oxydirt sich sehr schnell und nimmt eine dunklere Färbung an.

Oxydirende Salze, wie Silber-, Gold-, Quecksilber- und Kupfersalze geben Niederschläge, welche sich sehr schnell verändern. Die beiden ersten Salze werden zu Metall reduzirt.

Zinnsalz giebt einen rosenrothen Niederschlag, welcher sich nicht verändert.

Alaun wird durch Hämatoxylinlösungen rosenroth gefärbt, ohne daß eine Fällung entsteht.

Eisenalaun liefert nach einiger Zeit einen geringen schwarzvioletten Niederschlag.

Verdünnte Mineralsäuren sind ohne Einwirkung. Salpetersäure greift das Hämatoxylin unter Bildung von Oxalsäure sehr heftig an. Durch Chlor wird es in eine braune, nicht krystallisirende Substanz verwandelt. Chromsäure und saures chromsaures Kalium werden augenblicklich unter Bildung eines ziemlich intensiv schwarzen Lackes reduzirt, welcher beim Zeugdruck Verwendung findet.

Die von Chevreul einer Abkochung von Blauholz zugeschriebenen Eigenschaften beziehen sich auf Mischungen des Farbstoffes (Hämatoxylin) und der gefärbten Substanz Hämateïn. Durch Einwirkung von verdünnten organischen oder Mineralsäuren nimmt eine solche Abkochung eine gelbe Farbe an; durch konzentrirte Säuren wird die Farbe roth.

Schwefelwasserstoff entfärbt sie, indem er mit der oxydirten Substanz eine farblose Verbindung bildet.

Schweflige Säure und Kohlensäure verändern die Farbe in Gelb.

Alkalien bringen eine rothe, darauf violette Färbung hervor.

Baryt und Kalk, sowie Metallhydroxyde geben blaue Niederschläge.

Basische Salze verhalten sich wie Basen.

Saure Salze reagiren wie Säuren.

Natriumaluminat giebt einen beträchtlichen veilchenblauen Niederschlag, der im Ueberschuß des Alkalis unlöslich ist. Diese Reaktion ist so empfindlich, daß man dadurch mit der größten Leichtigkeit die Anwesenheit von Campecheholz in einer Mischung nachweisen kann. [1])

Zinnhydroxydul verbindet sich wie die Alkalien mit dem Farbstoff und giebt einen veilchenblauen Lack. Zinnchlorür giebt einen violetten Niederschlag.

Zinnhydroxyd verhält sich wie eine Säure und verwandelt die Farbe in Roth.

Alaun, anfangs gelb, dann hellrothe Färbung.

Eisensalze, bläulich schwarzer Niederschlag.

Kupfersalze, schmutzig graugrüner, dann blauer Niederschlag.

Zinksalze, dunkel purpurfarbener Niederschlag.

Quecksilbersublimat, orangefarbener Niederschlag.

Chlorantimon, carmoisinfarbener Niederschlag.

Salpetersaures Wismuth, prachtvoll violetter Niederschlag.

Eine Lösung von Hämatoxylin in kaustischem Ammoniak giebt eine dunkelviolette Flüssigkeit. Erhitzt man diese in einem geschlossenen Gefäße mehrere Stunden lang auf 100°, so wird sie in Folge der Reduktion durch das Ammoniak fast vollständig farblos. Die Flüssigkeit erstarrt, indem sich eine weiße flockige Masse ablagert, welche in Säuren mit hellgelber Farbe löslich ist und durch Alkalien mit weißer Farbe gefällt wird. Dieser Körper, welcher die Elemente des Hämatoxylins und des Ammoniaks enthält, verhält sich vollkommen wie eine organische Base; in Berührung mit der Luft wird er augenblicklich blau; ihn zu trocknen, um eine Analyse davon machen zu können, ist nicht gelungen. Man kann nur mit Sicherheit konstatiren, daß Stickstoff und zwar in einer anderen Form als in den Ammoniumsalzen darin enthalten ist.

Erhitzt man das Hämatoxylin mit wasserfreier Essigsäure, so

---

[1]) E. Mathieu-Plessy, Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXVII, pag. 403. — Polytechnisches Centralblatt, 1857, pag. 479. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXLIII, pag. 157.



erhält man eine Verbindung von hellbrauner Farbe, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist. Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung bleibt sie als eine harzartige, leicht schmelzbare Masse zurück.

Erdmann bezeichnet mit dem Namen Hämateïn eine Verbindung, die man erhält, wenn Hämatoxylin der gleichzeitigen Einwirkung von Luft oder Sauerstoff und einer starken Base ausgesetzt wird.

Rührt man eine gesättigte Lösung von Hämatin in Ammoniak einige Zeit bei mäßiger Hitze um, so daß möglichst viel Luft hinzutreten kann, so nimmt die Flüssigkeit eine dunkelrothe, kirschrothe, fast schwarze Farbe an. Hierbei entsteht eine Verbindung von Hämateïn mit Ammoniak (Hämateïn-Ammonium), welche in körnigen Krystallen anschießt. Zersetzt man dieselbe durch Essigsäure, so entsteht ein rothbrauner, sehr voluminöser Niederschlag, der nach dem Trocknen dunkelgrün und metallisch glänzend aussieht; das Pulver ist schön roth. In kaltem Wasser ist es wenig, in kochendem leichter und mit gelbbrauner Farbe löslich; auch löst es sich in Alkohol, dagegen sehr wenig in Aether.

Aus den Analysen ließ sich annähernd die Formel $C_{16} H_{12} O_6$ berechnen. Es unterscheidet sich also von dem Hämatoxylin durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff und bildet sich nach folgender Gleichung:

$$C_{16} H_{14} O_6 + O = C_{16} H_{12} O_6 + H_2 O.$$

Alkalien und Ammoniak lösen es mit blauer oder purpurrother Farbe; die Flüssigkeit nimmt in Folge weitergehender Oxydation eine braune, dunkle Farbe an.

Das Hämateïn-Ammonium ist ein veilchenblauschwarzes Pulver, welches aus mikroskopisch kleinen, durchsichtigen vierseitigen Prismen besteht. In Wasser ist es mit purpurrother, in Alkohol mit rothbrauner Farbe löslich. Beim Trocknen bei 100° oder im luftleeren Raum über Schwefelsäure verliert diese Verbindung Ammoniak und Wasser, und es bleibt fast ammoniakfreies Hämatoxylin zurück.

Die meisten Metallsalze werden von diesem Salze gefällt; der Niederschlag ist gefärbt.

Schwefelsaures Kupfer . .	Blauvioletter Niederschlag
Zinnchlorür	Violetter „
Eisenalaun	Schwarzer „

Salpetersaures Silber wird reduzirt.

Das Hämateïn ist nur das erste Oxydationsprodukt des Hämatoxylins; beim weiteren Verlauf der Oxydation bilden sich schwarze humusartige Verbindungen, wie dies bei Alkalien oder durch Einwirkung von saurem chromsauren Kalium geschieht.

Schwefelwasserstoffgas verwandelt das Hämateïn nicht in Hämatoxylin, sondern verbindet sich mit demselben zu einem weniger gefärbten Körper, von welchem es sich beim Verdunsten trennt. Möglicherweise gelingt es, mittelst eines energischeren Reduktionsmittels, wie Jodwasserstoffsäure, das Hämatoxylin aus dem Hämateïn zu regeneriren.

Der Farbstoff des Blauholzes verhält sich also wie ein Phenol und ist fähig, mit Säureradikalen und Basen Verbindungen zu geben. Seine allgemeinen Eigenschaften stehen denen des Brasilins sehr nahe, ohne daß indeß eine Verwechslung beider stattfinden kann. Vielleicht ist es möglich, das Hämatin in Brasilin zu verwandeln, indem man das Radikal Phenyl in das Molekül des letzteren hineinbringt.

Anwendung.

In der Färberei benutzt man 1) das geraspelte oder gemahlene Blauholz; 2) Abkochungen des Farbholzes; 3) flüssige und feste Extrakte, welche man durch Verdunsten der Abkochung gewinnt.

Den Werth dieser verschiedenen Produkte schätzt man am besten durch einen Färbe- oder Druckversuch ab, ganz so wie beim Rothholz. Da indessen das Blauholz reicher an Farbstoff ist, so gebraucht man nur 5 Gramm Farbholz auf eine Probe von 25 Quadratcentimeter.

Ueber die Fabrikation der Extrakte, welche jetzt in einem großen Maßstabe dargestellt und verbraucht werden, werden wir später sprechen.

Das Blauholz giebt mit Thonerdebeizen ziemlich intensive graulich-violette Farben; mit Eisenbeizen Schwarz oder Grau; mit einer Mischung von beiden erhält man ein Schwarz, welches hinsichtlich der Farbe dem vorzuziehen ist, welches nur Eisen enthält; mit Chromoxyd liefert es nach vorhergängiger Oxydation mit Chromsäure ein sehr intensives Schwarz.

Alle diese Nüancen sind mit Ausnahme der letzteren sehr unbeständig und werden durch Einwirkung von Licht, Seife, Alkalien und Säuren zerstört. Schon beim Benetzen eines mittelst Eisenmordants dargestellten Schwarz oder Violet aus Blauholz mit einer etwas konzentrirten Säure verändert sich die Farbe in Roth.

Das Blauholz dient zum Färben von Baumwolle, Wolle, Seide

und Leder, sowie zur Darstellung gewisser Dampffarben. Je nach der Art und Weise der Befestigung giebt es ziemlich verschiedene Farbentöne.

Befestigung auf Baumwolle.

Man erhält ein Blau auf Baumwolle, wenn man in einem Bade färbt, das aus einer ½ bis 2° starken, mit essigsaurem Kupfer versetzten Abkochung von Blauholz besteht; man erwärmt in 1 Stunde von der gewöhnlichen Temperatur bis auf 50°. Die so dargestellten blauen Farben sind dem Küpenblau ähnlich und sehr dunkel. — Man kann auch die Stücke abwechselnd in ein Bad aus essigsaurem Kupfer und in ein Campecheholzbad bringen.

Um schwarzen Grund auf Baumwolle zu erhalten, mordancirt man das Gewebe mit einer Mischung aus holzessigsaurem Eisen und essigsaurem Aluminium in passenden Verhältnissen und setzt bisweilen Salpeter hinzu, um die Oxydation des Eisens zu begünstigen. Man kuhkothet auf die gewöhnliche Weise.

Das Färben geschieht, indem man die Temperatur des Bades von 30° bis zum Kochen steigert. Bisweilen setzt man Sumach oder Quercitron zu dem Campecheholzbade hinzu, oft färbt man auch vorher mit einer Mischung von Kuhkoth und Quercitron.

Schwarzer Campecheholzgrund verträgt im Allgemeinen eine Enlevage auf dem Mordant mit Oxalsäure.

Der Druck von Schwarz mit Campecheholz unterscheidet sich von dem Schwarzfärben des Grundes nur dadurch, daß man den Thonerdeeisenmordant aufdruckt.

Zur Darstellung der schwarzen Farbe aus Campecheholz und Chromoxyd wird das Zeug mit einer konzentrirten Abkochung des Holzes oder einem verdünnten, mit essigsaurem Aluminium vermischten Extrakt bedruckt. Nach dem Trocknen passirt man die Stücke durch ein Bad von doppeltchromsaurem Kalium von 40°. Dieses Schwarz, das im Vergleich zu den andern Campecheholzschwarz sehr ächt ist, bildet sich in Folge einer eigenthümlichen Oxydation, welche das Hämatin unter dem Einfluß der Chromsäure erleidet. Das bei der Reduktion entstehende Chromoxyd bleibt in dem so erzeugten schwarzen Lack zurück.

Man erhält auch ein Schwarz durch Aufdrucken einer mit einem Eisenoxydoxydulsalze (schwefelsaures Eisenoxydul und salpetersaure Lösung von Eisenvitriol) vermischten Abkochung von Campecheholz und Durch-

nehmen der Stücke durch warme Kalkmilch. Letztere Base bewirkt die Oxydation des Hämatoxylins.

Die Baumwolle kann nach folgendem Rezepte sehr vortheilhaft mit chromsaurem Kali schwarz gefärbt werden: Zu 500 Liter Extrakt von 2° Baumé fügt man 1,5 Kilogramm aufgelöstes und mit 3,5 Kilogramm Chlorwasserstoffsäure versetztes saures chromsaures Kalium. In dieser Mischung behandelt man die Garne oder die Gewebe und erhöht die Temperatur des Bades bis zum Kochen. Die Faser nimmt zuerst eine dunkelindigblaue Farbe an, welche beim Waschen mit Wasser bläulichschwarz wird.

Die beiden letzteren Methoden, Campecheholzschwarz darzustellen, nähern sich den zur Befestigung von Catechufarben angewendeten Prozessen. Das Hämatoxylin zeigt beim Färben allerdings eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Catechin.

Grauen Grund erhält man durch Klotzen in einem schwachen Bade von holzessigsaurem Eisen. Nach dem Oxydiren und Kuhkothen schreitet man zum Färben; letztere Operation erfordert keine besonderen Vorsichtsmaßregeln und wird in ähnlichen Apparaten ausgeführt wie das Färben mit Krapp.

Die Abkochungen und Extrakte von Blauholz dienen zur Darstellung vieler Dampf- und Applikationsfarben, von denen wir einige hier anführen.

Dampfschwarz auf Baumwolle.

Campecheholzextrakt von 6° B. . . .	5 Kilogramm
Essigsäure	1,25 "
Holzessigsaures Aluminium von 10° B.	1,25 "
" Eisen von 14° . . .	1,25 "
Weiße Stärke	750 Gramm.

Man kocht 1 Stunde lang und rührt die Farbe bis zum Erkalten um.

Man druckt, trocknet und dämpft.

Dampfschwarz für Walzendruck.

Campecheholzextrakt von 17° B. . . .	5,50 Liter
Holzessigsäure von 2° B.	2 "
Holzessigsaures Eisen	6 "
Stärke	2,125 Kilogr.
Leïokome	2,125 "
Oel	0,12 Liter.

Applikations- und Dampfschwarz für Walzendruck.

Wasser	2,50 Liter
Holzessigsaures Eisen von 14° B. . .	11 „
Holzessigsäure von 2° B.	4,50 „
Campecheholzextrakt von 20° B. . . .	6,75 „
Weiße Stärke	3,5 Kilogramm
Geröstete Stärke	4 „
Tournantöl	1,50 „

Bläuliches Tafelschwarz.

Campecheholzextrakt von 4° B. . .	20 Liter
Weiße Stärke	6 bis 8 Pfund.

Man läßt zusammen kochen und fügt noch heiß hinzu:

Chlorsaures Kalium	40 Gramm
Zinnchlorür	2 Kilogramm.

Dieses Schwarz, eigentlich nur ein intensives Applikationsviolet, entwickelt sich sehr schnell in der heißen Hänge.

Campecheholzextrakt wird zusammen mit Extrakten von Rothholz und Quercitron zur Darstellung von Applikations-Braun und Granatfarbe für Baumwolle verwendet.

Für sich allein wird es zu Dampf- und Applikations-Lila gebraucht.

Dunkles Dampf-Lila für Handdruck.

Wasser	48 Liter
Campecheholzextrakt von 10° B. .	8 „
Gummi	17 Kilogramm
Alaun	3,8 „
Salpetersaures Kupfer von 50° . .	250 Gramm.

Dampf-Lila für Walzendruck.

Campecheholzextrakt von 8° . .	1,12 Liter	
Essigsaures Aluminium von 15° .	1,50 Liter	5 Liter Wasser 2,5 Kilogr. Alaun 1,8 „ essigsaures Blei.
Oxalsäure	240 Gramm	
Gummi	1,25 Kilogr.	

Lila für Tafeldruck.

Campecheholzextrakt von 5° . . .	10 Liter
Wasser	4 „
Gummi	8 Kilogr.

Zinnchlorür	1,85 Kilogramm
Salmiak	750 Gramm
Schwefelsaures Kupfer	250 „
Oxalsäure	150 „

Bei diesen Dampf- oder Applikationsfarben verwendet man außer dem Farbstoff und dem Mordant (Eisen-, Thonerde- oder Zinnpräparate) auch noch Kupfersalze und Salmiak. Die oxydirende Einwirkung dieser beiden Salze haben wir schon beim Anilinschwarz theoretisch besprochen. Die Kupfersalze können auch vortheilhaft durch das Schwefelkupfer ersetzt werden, welches Lauth in den Zeugdruck eingeführt hat.

Dampfgrau für Walzendruck.

Wasser	5 Liter
Holzessigsäure von 2°	0,5 „
Campecheholz von 2°	$\frac{9}{16}$ „
Quercitron von 2°	$\frac{1}{16}$ „
Salmiak	0,25 Kilogr.
Geröstete Stärke	1,5 „

Auf jeden Liter dieser Farbe setzt man 60 Gramm des folgenden Mordants hinzu.

Gelbes Blutlaugensalz . .	500 Gramm	
Chlorsaures Kalium . . .	150 „	
Wasser	0,75 Liter	
Schwefelsäure von 65° . .	640 Gramm	vorher zu mischen.
Wasser	0,12 Liter	

Anderes Dampfgrau.

a)	Campecheholz von 2° . . .	0,4 Liter
	Essigsäure von 8°	0,4 „
	Schwefelsaures Eisen von 20° .	0,4 „
	Gummiwasser	12 „
b)	Campecheholz	2,5 Liter
	Holzessigsäure von 2° . . .	1 „
	Rother Mordant von 8° . .	2,5 „
	Wasser	13 Liter
	Holzessigsaures Eisen von 10° .	2,5 „
	Stärke	2,25 Kilogramm

Applikationsgrau.

Wasser	1 Liter
Darin werden gelöst:	
Gommelin	1 Kilogramm
Traganthgummiwasser . . .	0,125 =
Holzessigsäure von 3° . . .	0,25 Liter
Campecheholz von 10° . . .	0,06 =
Schwefelsaures Eisen von 20°	0,18 =
Thonerdemordant	0,06 =

Auch zu Oliven-, Reseda- und Holzfarben wird sehr häufig Campecheholz genommen.

Färben der Wolle und Seide.

Man erhält auf Wolle ein Blau mit Campecheholz, wenn man mit Alaun und Weinstein mordancirt und in einem kochenden Bade von Blauholz oder Blauholzextrakt färbt, das mit schwefelsaurem Kupfer versetzt ist.

Zu Königsblau gebraucht man auf 100 Kilogramm Wolle:

Alaun	10 Kilogramm
Weinstein	2 =
Schwefelsaures Kupfer . .	1 =
Campecheholz in Spänen .	Genügende Menge.

Zum Färben von Nationalblau (bleu national) auf Tuch wird das Blauholz mit Indigo, Sandelholz, Orseille und Galläpfeln verwendet.

Für Elbeuf- und Sedanschwarz wird die Wolle, nachdem sie einen dunkelblauen Grund in der Indigoküpe erhalten und tüchtig gewalkt und gewaschen wurde, in einem kochenden Bade ausgefärbt, das mit Campecheholz, Sumach und schwefelsaurem Eisen dargestellt ist.

Um die Wolle ohne blauen Grund schwarz zu färben, mordancirt man sie vorher mit Alaun und Weinstein und färbt in Campecheholz, Gelbholz, Orseille, Alaun, Weinstein und Vitriol.

Ein ächtes Schwarz, welches nicht ausgeht, wird dargestellt, indem man die Wolle in einem Bade von saurem chromsauren Kalium und Weinstein beizt und dann mit Campecheholz, Orseille und Alaun färbt. Da die Wolle die Eigenschaft besitzt, das Bichromat aus einer Lösung anzuziehen und zu fixiren, so findet hierbei zwischen dem

der Wolle anhaftenden sauren chromsauren Kalium und dem Hämatoxylin derselbe Vorgang statt, wie beim Färben der Baumwolle mit Blauholz und darauf folgendem Passiren durch das chromsaure Salz. Setzt man dem Farbholz Curcuma, Sandelholz, Gelbholz und Alaun zu, so erhält man auf Wolle, die in kochendem doppelt chromsauren Kalium und Weinstein gebeizt ist, sehr glänzende und schöne Bronzefarben.

Die Dampfschwarz für den Druck auf Wolle enthalten:

1) Campecheholzextrakt,
2) ein Kupfersalz (schwefelsaures, chromsaures Kupfer) als Oxydationsmittel,
3) Alaun, Mordant,
4) salpetersaures Eisen (Oxyd und Oxydul), Mordant,
5) Oxalsäure.

Bisweilen setzt man auch zweifach chromsaures Kalium und Salmiak hinzu.

Die Dampfgrau auf Wolle enthalten:

1) Blauholzextrakt,
2) salpetersaure Lösung von Eisenvitriol.

Auch zu gewissen Dampfbraun- und Fantasiefarben wird dieses Farbematerial verwendet.

Dampfschwarz auf Seide wird dargestellt, indem man eine verdickte Farbe aufdruckt, welche aus Blauholz, Galläpfeln, Kupfersalz (salpetersaurem Kupfer) und einem Eisenoxydoxydulsalz besteht.

Man färbt Seide schwarz in einem Bade von Blauholz oder Blauholzextrakt, nachdem man dieselbe vorher mit schwefelsaurem Eisenoxydul oder einer Mischung von schwefelsaurem Eisen und einer salpetersauren Lösung von Eisenvitriol oder salpetersaurem Eisenoxydul (einer Auflösung von Eisen in hinreichend verdünnter und kalter Salpetersäure) mordancirt hat. Das aufeinanderfolgende Eintauchen wird nochmals wiederholt. Um den Farbenton zu modifiziren, kann man auch Gelbholz zu dem Farbebade hinzusetzen. Ist die Seide mit mit salpetersaurem Eisen gebeizt, so verliert sie dadurch ihre Weichheit; doch kann letztere Eigenschaft durch Behandeln in einer Emulsion von Olivenöl wiederhergestellt werden. Bisweilen erhöht man die schwarze Farbe und die Schwere der Seide, indem man die Stücke in eine Lösung von basisch essigsaurem Blei taucht und hernach Schwefelwasserstoffgas einwirken läßt. In den letzten Jahren ist dieser In-

dustriezweig in einigen Fabriken sehr in Aufnahme gekommen, um einer geringeren Qualität Seide das Gewicht einer besseren Sorte zu geben.

Nachweisung des Blauholzes auf den Zeugen.

Blauholzschwarz. — Beim Verbrennen hinterlassen die Stücke eine Asche von Chromoxyd, Eisenoxyd oder eine Mischung von Eisenoxyd und Thonerde.

Durch Chlor und unterchlorige Säure wird die Farbe zerstört.

Durch Chlorwasserstoffsäure und Zinnsalz nehmen sie eine rothe Farbe an.

Drückt man den gerötheten Theil auf ein Stück weißes Filtrirpapier, so erhält man einen kirschrothen Fleck, welcher auf Zusatz eines Tropfens Natriumaluminat eine blaue Farbe annimmt.

Blauholzviolet. — Beim Verbrennen bleibt eine weiße Asche von Thonerde zurück. Durch Chlorwasserstoffsäure werden die Violets roth, auf Zusatz von Natriumaluminat blau. Behandelt man sie erst mit Kalkmilch und dann in einem Seifenbade, so werden sie entfärbt.

18. Zeugprobe. Blauholzschwarz.

19. Zeugprobe. Schwarz aus Blauholz mit chromsaurem Kalium.

20. Zeugprobe. Dampfschwarz aus Blauholz.

21. Zeugprobe. Grau mit Blauholz.

Literatur über Blauholz. — Annalen der Chemie und Physik, Bd. XII, pag. 526; Bd. LXXXIII, pag. 332. — Journal für praktische Chemie, Bd. XXVI, pag. 193. — Verhandlungen des Vereins für Gewerbfleiß in Preußen, 1832, pag. 229. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LVI, pag. 371; Bd. LXXIV, pag. 226; Bd. LXXXVI, pag. 425; Bd. CXXXII, pag. 399; Bd. CXLIII, pag. 157. — Polytechnisches Centralblatt, 1857, pag. 479. — Répertoire de chimie appliquée, Bd. I, pag. 225 — Annales de chimie, 1. Série, Bd. XV, pag. 133; Bd. LXXXVI, pag. 128; Bd. LXVI, pag. 225; 2. Série, Bd. LXX, pag. 272. — Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XIX, pag. 203; Bd. XXXI, pag. 503. — Bulletins de la Société d'encouragement, Bd. XXVI, pag. 317.

Sandelholz.

Das Sandelholz (Bois de Santal, Santal wood) kommt in vierseitigen Kloben von verschiedener Größe und Gestalt in den Handel. Es ist das Holz von Pterocarpus santalinus, einem sehr schönen Baume, welcher in Ostindien, Ceylon, Golkonda, Timor und auf der Küste von Koromandel heimisch ist. Es ist

sehr hart, schwerer als Wasser (spezifisches Gewicht = 1,014) und sehr trocken; die Stücke besitzen äußerlich eine fast schwärzlich braunrothe, im Innern blutrothe Farbe, sind geruchlos und von zusammenziehendem Geschmacke.

Das ältere Holz ist zum Färben geeigneter, und zwar enthält das Innere des Stammes mehr Farbstoff als der äußere, der Luft mehr ausgesetzte Theil.

Das rothe Sandelholz ist ein rothes Pulver, welches leichter als Wasser ist, einen schwachen angenehmen, veilchenwurzelähnlichen Geruch und nicht unangenehmen Geschmack besitzt. Außer dem Farbstoff enthält es adstringirende gummiartige Substanzen, Chlorcalcium, schwefelsaures Calcium, Chlorkalium, Kaliumsalze mit organischen Säuren, phosphorsaures Magnesium, Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure.

Der Farbstoff des Sandelholzes ist in kaltem Wasser unlöslich, löslich in Essigsäure, Aether, Alkohol und kaustischen Alkalien; aus letzteren Lösungen wird er durch eine Säure gefällt.

Die chemische Untersuchung dieser Körper ist bis jetzt noch nicht mit Genauigkeit ausgeführt.

Pelletier hat das Santalin (Santalsäure) im Jahre 1814 zuerst dargestellt, und zwar erhielt er es als ein rothes Harz, welches die oben angeführten Eigenschaften besaß.

Meier stellt das Santalin dar durch Behandeln des Holzes mit Aether. Aus der konzentrirten Lösung setzen sich unreine Krystalle ab, die mit Wasser ausgewaschen und in Alkohol wieder aufgelöst werden. Die alkoholische Lösung wird mit essigsaurem Blei gefällt, und der in Alkohol suspendirte Niederschlag nach dem Auswaschen mit kochendem Alkohol durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der konzentrirten Lösung scheidet sich das Santalin in schönen rothen mikroskopischen Krystallen ab, welche bei 104° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen.

Dussauce schlägt vor, den alkoholischen Auszug von Sandelholz mit Bleihydroxyd im Ueberschuß zu fällen. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Essigsäure aufgelöst und die Lösung mit viel Wasser versetzt, wodurch sich der Farbstoff niederschlägt, während essigsaures Blei gelöst bleibt.

Nach Sauerwein scheidet sich der Farbstoff hierbei nur unrein ab, da die damit angestellten Versuche keine guten Resultate geben. Das Sandelholz enthält im Durchschnitt ungefähr $16\frac{3}{4}$ Prozent Santalinsäure.

Nach den Analysen von Weyermann und Haeffely läßt sich

aus den Analysen die Formel $C_{15} H_{14} O_5$ berechnen. Diese Formel wurde durch Untersuchung einer Bariumverbindung des Santalins kontrolirt, welche man durch Vermischen von Chlorbarium mit einer ammoniakalischen Lösung von Santalin in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages erhält. Die Formel für diese Verbindung ist

$$C_{30} H_{26} \overset{\text{II}}{Ba} O_5 \text{ (Atomgewicht des } \overset{\text{II}}{Ba} = 137).$$

Bolley nimmt in dem Sandelholz die Existenz von zwei Farbstoffen an, von denen der höher oxydirte sich vom andern durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheiden würde; der erstere findet sich nach ihm in den alten stark gefärbten Hölzern und der letztere in den weniger gefärbten Farbhölzern.

Nach den Arbeiten von Meier und Wimmer ist das Santalin von verschiedenen rothen und braunen Farbstoffen begleitet, welche in Wasser schwer löslich und Oxydationsprodukte sind. Diese Angabe ist ziemlich wahrscheinlich und stimmt auch mit den Erscheinungen überein, welche man bei anderen Farbhölzern beobachtet.

Die jungen Schößlinge von Pterocarpus santalinus sind im Innern gelb, und erst nachdem sie an der Luft oxydirt sind, geben sie rothe Farben.

Eigenschaften des Santalins. — Es ist ein schönes rothes krystallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich oder nur sehr wenig löslich ist (in 700 Theilen); es löst sich hingegen in Alkohol in jedem Verhältniß, sowie sehr leicht in Aether und Essigsäure, und in 150 Theilen kochendem Terpenthinöl auf. Die Lösung in Essigsäure schmeckt sauer und zusammenziehend und schlägt Lösungen von albuminartigen Substanzen nieder, welche den Farbstoff mit großer Energie festhalten. Alkalien lösen das Santalin mit rother ins Dunkelviolet übergehender Farbe; aus letzterer Lösung wird der Farbstoff durch Zusatz von Essigsäure ohne Veränderung gefällt.

Nach Girardin zeigt eine alkoholische Auflösung von Santalin folgende Reaktionen.

Wasser — gelbe Trübung.
Alkalien — karmoisinrothe Färbung.
Kalkwasser — rothbrauner Niederschlag.
Zinnchlorür — blutrother Niederschlag.
Zinnchlorid — ziegelrother Niederschlag.
Eisenoxydsalze — rothbrauner Niederschlag.
Eisenvitriol — dunkelvioletter Niederschlag.
Bleisalze — violetter Niederschlag.

Quecksilbersublimat — scharlachrother Niederschlag.
Silbersalze — rothbrauner Niederschlag.

In der Färberei gebraucht man das Sandelholz zur Darstellung von Roth auf Wolle und Baumwolle, welche mit Thonerde und Zinnoxyd mordancirt sind; meistentheils verwendet man es indessen zu Bleu Nemours oder Nationalblau auf Wolle und mit andern Farbstoffen gemischt, zu Braun, Bronze und Olive; doch kann man den Farbstoff auch ohne Beihilfe von Mordants auf Wolle befestigen.

An das Sandelholz schließen sich noch mehrere andere Holzarten an, welche im Handel unter folgenden Namen bekannt sind:

1) Caliatur- oder Cariaturholz. — In Ostindien heimisch. Es sind Kloben von 2 bis 3 Meter Länge, hart, fest und schwer. Im Innern ist es lebhaft roth gefärbt und ist dem eigentlichen Sandelholz wegen der Lebhaftigkeit der Farbentöne noch vorzuziehen.

2) Madagaskarholz. — Weinroth, große Stücke.

3) Barwood aus der Sierra Leona in Afrika — ist das Holz von Baphia nitida. Es kommt in festen, dunkelrothen, mit schwarzen Adern durchzogenen Stücken oder als grobes Pulver von lebhaft rother Farbe in den Handel; es ist reicher als das Sandelholz und enthält 23 Prozent Santalin. Auf Baumwolle giebt es eine glänzende rothe Farbe, welche durch Seife gebräunt wird. Der Preis dieser und der folgenden Art ist ziemlich hoch.

4) Camwood, Gabanholz, Poa-Gaban — steht dem Barwood ziemlich nahe; es kommt ebenfalls von den afrikanischen Küsten.

In Elbeuf gebraucht man diese Hölzer zum Färben von Wolle. Sie geben andere Farbentöne als das gewöhnliche Sandelholz.

Literatur über Sandelholz. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXII, pag. 316; Bd. LXII, pag. 150; Bd. LXXIV, pag. 226. — Schweigger's Journal der Chemie, Bd. VII, pag. 88. — Archiv der Pharmacie (2), Bd. LV, pag. 285; Bd. LVI, pag. 41. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. XXV, pag. 80; Bd. XCIII, pag. 113. — Annales de Chimie et de Physique, Bd. LI, pag. 193 (2). — Chemical Gazette, 1850, pag. 353. — Chemical News, 1861, April, pag. 6. — Journal für praktische Chemie, Bd. XLIII, pag. 510. — Pharmaceutisches Centralblatt, 1847, pag. 650; 1849, pag. 97; 1850, pag. 794. — Polytechnisches Centralblatt, 1861, pag. 829. — Polytechnisches Notizblatt, 1861, pag. 240.

Cochenille. — Kermes. — Lack-Lack. — Résine Laque. — Lac-Dye.

Der schöne rothe Farbstoff, welcher im Handel unter dem Namen Cochenille bekannt ist, besteht aus den getrockneten Körpern der Weibchen einer Art von Schildläusen aus der Ordnung der Hemipteren, Familie der Gallinsekten.

Die Wichtigkeit der Cochenille hat sich seit der Entdeckung der künstlichen Farben sehr vermindert; indeß verwendet man sie noch mit Vortheil zur Darstellung von gewissen Farben, wie Ponceau und Scharlachroth auf Wolle.

Die Insekten, welche einen rothen Farbstoff enthalten, leben auf mehreren Pflanzen. Man unterscheidet sie in: 1) eigentliche Cochenille oder Coccus cacti; 2) Coccus ilicis oder Kermes; 3) Coccus Lacca oder Ficus; 4) Coccus cerificus; 5) Coccus polonicus radicens.

Die Coccus- oder Gallinsekten theilen sich in zwei Gruppen, je nachdem sie rothen Farbstoff enthalten oder nicht. Diese Eintheilung ist bei einer natürlichen Klassifikation von untergeordneter Bedeutung, für uns jedoch ist dieselbe sehr wichtig. Wir werden uns nur mit den ersteren beschäftigen, welche den Gattungsnamen Cochenille haben.

Es sind im Allgemeinen kleine Insekten von der Größe einer Linse oder Erbse, welche auf den oberen Theilen der Pflanze oder auf der Wurzel leben. Die Körpergestalt ist oval und der Kopf mit dem Körper durch ein zartes Zwischenglied zusammenhängend.

Gewöhnlich bleiben die Weibchen unbeweglich auf den grünen oder fleischigen Theilen der Pflanzen haften, welche im Winter ihre Blätter nicht verlieren, und verlassen nur selten die Stelle, an welcher sie ihren schnabelförmigen Saugrüssel eingegraben haben. Sie bleiben auf den Eiern, welche sie legen, sitzen und sterben und vertrocknen dort, so daß die zurückbleibende leere Schale als Decke für die Eier dient. Ihre Lebensdauer beträgt ungefähr ein Jahr.

Die Unbeweglichkeit und Trägheit dieser Thierchen ist so groß, daß man sie wegen ihrer einfachen Form leicht für warzige Auswüchse der Pflanze ansehen kann und auch oft dafür gehalten hat. Wenn sie völlig ausgewachsen sind, sehen sie wie kleine Halbkugeln oder halbeiförmige Erhabenheiten aus, die auf der Oberfläche der Pflanze mit ihrer Basis angeheftet sind. Ihre Farbe ist braun, violet, roth oder schwarz.

Die Männchen sind kleiner, haben einen äußerlich sichtbaren Saugrüssel, kommen erst später zum Vorschein und laufen oder fliegen umher.

Wahre Cochenille oder Coccus cacti.

Das Insekt, dessen getrockneter Körper die Cochenille des Handels ausmacht, lebt auf einer Cactusart (Cactus opuntia oder Nopal, Opuntia coccinilifera) welcher theils wild in Mexiko wächst, theils ordentlich angebaut wird. Die so bebauten Felder führen den Namen Nopalerien.

Der Nopal oder die Fackeldistel ist eine fette, aus aufrechtstehenden Gliedern bestehende Pflanze von länglich eiförmiger Gestalt, abgeplattet und mit wenigen bürstenförmig vereinigten Stacheln besetzt. Sie erreicht eine Höhe von 2 bis 3 Meter, die Länge der einzelnen Glieder beträgt 0,50 Meter, ihre Breite ungefähr 0,15 und ihre Dicke 0,01 bis 0,02 Meter.

Die Blumen sind klein, gelblich oder röthlich gefärbt, wenig geöffnet und mit langen Staubfäden versehen. Die Früchte sind röthlich, feigenähnlich und mit vielen kleinen Stacheln besetzt; ihr Geschmack ist angenehm. Nach dem Genuß färben sie den Harn und bewirken Verstopfung.

Man unterscheidet zwei Arten von Cochenille. Die feine oder Mesteck-Cochenille (grana fina, mestica, mestèque), welche hauptsächlich in der Provinz Honduras gewonnen, und die wilde oder Wald-Cochenille (grana silvestra), welche auf den wilden Nopalpflanzen in den Wäldern gesammelt wird; die erstere ist die vorzüglichere und wird mehr geschätzt, da sie bedeutend reicher an Farbstoff ist, während die zweite ein minder gutes Färbematerial bildet.

In Indien pflanzen die Einwohner den Nopal um ihre Wohnungen oder auf den vor dem Nordwinde geschützten Abhängen ihrer Hügel, wie bei uns die Weinberge bepflanzt werden, oder auch in den Gebirgspässen, welche mehrere Meilen von den Wohnungen entfernt sind. Hierzu schlägt und verbrennt man die wilden Bäume und reinigt das Terrain jährlich zweimal; das Anpflanzen geschieht durch Ableger, welche nach Verlauf von zwei Jahren zur Ernährung der Cochenille reif sind. Das Einsammeln der Insekten geschieht vor dem Eintritt der Regenzeit; ein kleiner Theil wird zur Brut zurückgelassen, zu welchem Zweck die mit jungen Individuen bedeckten Theile der Nopalpflanzen abgeschnitten und bis zum Eintritt der guten Jahreszeit aufbewahrt werden; bis dahin haben sie sich entwickelt, und werden dann in kleinen Nestern aus Kokosnußfasern auf die Plantage gebracht. — In der Ebene erfolgt diese Operation im Monat August, auf den Höhen im Monat November. — Je nach der Jahreszeit

bringt man oft die Weibchen in Palmenblätter eingehüllt von der Ebene auf die Höhe, und umgekehrt, in ziemlich großen Entfernungen. Ein gemäßigtes Klima ist für die Kultur am besten geeignet.

Nach einigen Tagen kommen die Jungen zu Tausenden von der Größe kleiner Nadelköpfe zum Vorschein. Sie verbreiten sich sofort über die Pflanzen und heften sich daran fest. Nach 3 bis 4 Monaten erntet man zum ersten Mal in der Zeit, wo die Weibchen mit dem Eierlegen beginnen und man auf den Nopalpflanzen einige neue junge Insekten bemerkt. Die Thiere werden in Strohkörben oder in Behältern von Weißblech, die mit einem runden Ausschnitt versehen sind, durch welchen man den engen Theil der Pflanze hindurchsteckt, mit einem Pinsel oder Palmbesen abgelöst.

Die an den Pflanzen zurückgelassenen Individuen erzeugen eine neue Generation, die nach Verlauf von 3 bis 4 Monaten vor dem Eintritt der Regenzeit eingeerntet werden kann. Diese zweite Ernte wird mit einem Messer mit abgestumpfter Schneide ausgeführt, mit der man sowol die jungen wie die bereits vollständig entwickelten Thiere abschabt. Dieses Produkt ist weniger geschätzt und unter dem Namen Granilla bekannt.

Die Insekten werden durch ein sehr kurze Zeit dauerndes Eintauchen in kochendes Wasser getödtet und danach in der Sonne oder im Ofen getrocknet.

Durch diese Behandlung mit Wasser verliert das Insekt die feine weiße wollige Hülle und nimmt eine rothbraune Farbe an; die so zubereitete Cochenille heißt Renegrida. Oft wird auch die Cochenille in einen Leinewandsack eingeschlossen und in einem Ofen getödtet; alsdann besitzt sie noch ihre graue Farbe und wird Jaspeada genannt. Man tödtet sie noch besser durch Wasserdampf.

Das Trocknen in den Oefen geschieht einfach in der Weise, daß man die Insekten auf Platten ausbreitet, auf denen man gewöhnlich die Maiskuchen bäckt; die Cochenille nimmt hierdurch eine schwärzliche Farbe an und heißt alsdann Negra.

Auf großen Pflanzungen verfährt man beim Tödten und Trocknen der Thiere nach zweckmäßigeren regelrechten Methoden, wodurch der Farbstoff ein besseres Aussehen behält.

Die Zuchtweibchen, welche in den Nestern gestorben sind, verlieren beim Trocknen mehr als die, welche ihre Jungen noch tragen. 4 Kilogramm der letzteren und 3 Kilogramm der ersteren geben 1 Kilogramm trockene Cochenille.

Eine Nopalpflanzung von einer Hektare, die von drei Mann bearbeitet werden kann, liefert ungefähr 300 Kilogramm Cochenille; 140,000 Insekten geben 1 Kilogramm trockne Cochenille.

Die Cochenille, wie sie im Handel vorkommt, hat kaum noch Aehnlichkeit mit einem Insekt, weshalb man sie früher für ein vegetabilisches Erzeugniß hielt. Sie bildet rundlich eckige, runzlige Körner von etwa 2,5 bis 3 Millimeter Durchmesser, von schwärzlich braunrother, rother oder silbergrauer Farbe, über einem rothbraunen Grunde und mit seideartigem Schimmer.

In warmem Wasser mazerirt, schwellen die Körner auf und nehmen ihre halbkuglige Gestalt wieder an. Man kann alsdann die Ringe, welche den Körper des Insekts bilden, die Stelle der drei Fußpaare, den Saugrüssel und den Kopf sehr gut unterscheiden. Drückt man diese aufgeschwollenen Körner, so platzen sie und es kommen Tausende von kleinen dunkelrothen Körnchen heraus, die wie Eier aussehen; unter dem Mikroskop sieht man jedoch, daß sie aus bereits entwickelten Individuen bestehen.

Die feine Mesteck-Cochenille ist weiß und mit einem mehlartigen Staube bedeckt, die wilde oder Wald-Cochenille ist beträchtlich kleiner und mit einem baumwollenartigen Flaume überzogen, so daß man die Gliederungen nicht erkennen kann.

Lopez de Gomara im Jahre 1525 und Plumier im Jahre 1692 gaben zuerst die Beschreibung des Insekts und der Pflanze, auf welcher es lebt; doch kam ihre Ansicht nicht zur Geltung. Auch die Arbeiten von Hartsoecker (1694), de la Hire (1704) und Geoffroy (1714) vermochten die irrthümlichen Ansichten über die Natur der Cochenille nicht zu beseitigen und erst im Jahre 1729 wurde der Streit durch die Erkundigungen des Holländers Ruuscher bei den Cochenillezüchtern im Thal Oaxaca [1]) beendigt.

Mexiko hat lange Zeit das Monopol in der Cochenillezucht behauptet, die hauptsächlich in den Provinzen Tlascala, Oaxaca, Guatemala, Honduras betrieben wurde; Oaxaca allein lieferte gegen 400 Seronen dieses Produktes nach Europa. Die spanische Flotte, von der jedes Schiff 1300 bis 1400 Seronen an Bord hatte, brachte jährlich jedem der großen Kaufleute von Amsterdam 2000 bis 3000 Seronen Cochenille. (Die Serone enthält ungefähr 130 bis 200 Pfund.) Man hat berechnet, daß die Einfuhr von Cochenille nach Europa im

---

[1]) Neue Untersuchungen über die Cochenille. Philosophical Transactions, Bd. XXXVI, pag. 265. Amsterdam 1729 in 8., pag. 175.

Jahre 1835 880,000 Pfund betrug, wovon ungefähr der dritte Theil wilde Cochenille war. Der Werth dieser Masse beträgt ungefähr 150,000 Francs.

Schon lange vor der Entdeckung Amerikas wurde die Cochenillezucht in Mexiko von den Indianern betrieben; seitdem aber hat sie einen sehr bedeutenden Aufschwung genommen. Um die Mitte des vergangenen Jahrhunderts ließ die spanische Regierung alle Nopalpflanzungen auf der Halbinsel Yucatan niederhauen, um den Preis der Cochenille zu erhöhen. Erst um das Jahr 1830 wurde die Kultur der Cochenille nach Spanien (Malaga, Valencia) und den Canarischen Inseln, Algerien und Java verpflanzt. Alle diese Anpflanzungen haben gute Resultate gegeben.

Nach den Angaben des Arztes Ktesias (400 Jahre vor Chr. Geb.) und Elienus (unter Alexander Severus) war die Cochenille schon seit undenklich langen Zeiten in Persien und Indien bekannt.

Nach Girardin sind die verschiedenen im Handel vorkommenden Arten und ihre Unterscheidungsmerkmale folgende:

1) Honduras-Cochenille kommt aus der gleichnamigen Provinz Mexikos direkt nach England und ist sehr geschätzt. Sie umfaßt

a) Schwarze oder Zacatill-Cochenille, schwärzlich oder rothbraun glänzend, mit Spuren eines weißlichen Ueberzuges. Pulver carmoisinroth, wird sehr dunkelrothbraun durch Wasser. Werth per Kilogramm 18 bis 19 Francs.

b) Graue gefleckte oder silberfarbene Cochenille — weißlicher, seidenglänzender, pulverförmiger, auf der ganzen Oberfläche haftender Ueberzug; dieser rührt von einer flüchtigen Substanz her, bei welcher man unter dem Mikroskop eine sehr deutlich krystallinische Struktur erkennen kann. Das Pulver ist weniger dunkel und nimmt durch Wasser eine weniger intensive Farbe an. Werth 17 Francs per Kilogramm.

c) Röthliche Cochenille — hat den weißen Staub nur im Innern der Runzeln und ist die am wenigsten geschätzte Sorte. Werth 16 Francs per Kilogramm.

Diese Sorten kommen in Säcken, welche 75 bis 80 Kilogramm wiegen und mit Binsen oder mit Leder bedeckt sind (Seronen) in den Handel.

2) Vera Cruz-Cochenille kommt über Bordeaux und Havre in Seronen von 80 bis 100 Kilogramm Gewicht in den Handel.

Die erste	Qualität	(Zacatill)	kostet	18,5 bis 19 Fr. per Kilogramm
= zweite	=	(graue Coch.)	=	17 = = =
= dritte	=	(röthliche C.)	=	16 = = =

Das Insekt muß hohl, leicht und runzlich sein. Die Cochenille in gröberen Körnern, von dunkler Farbe und mit Grus oder Partikelchen von Harz vermengt, besitzt einen geringeren Werth.

3) Canarien-Cochenille — kommt aus Cadix über Marseille in wenig beträchtlichen Mengen in den Handel. Sie ist theurer als die mexikanische; die graue kostet 18,5 Fr., die schwarze 17,5 bis 18 Fr. per Kilogramm.

Sie wird in kleinen Säcken, Kisten oder Fäßchen von 25 bis 30 Kilogramm Inhalt verpackt. Diese Sorte ist stets gut.

4) Java-Cochenille — wird direkt nach Holland eingeführt und kommt über Amsterdam und Rotterdam in den Handel.

Sie ist in kleinen Kisten von Weißblech verpackt, welche in Holzkisten eingesetzt sind. Gewicht 40 bis 60 Kilogramm.

Sie ist nur klein und von geringem Werth (3 bis 4 Francs weniger als die mexikanische).[1]

Kermes, Alkermes, Scharlachbeeren (Kermès animal ou végétal, Cochenille du chêne, Grana Kermes).

Die Stecheiche (Quercus Ilex, Quercus coccifera), auf welcher das Insekt lebt, wächst in großer Anzahl im Süden von Frankreich, in Spanien, auf den griechischen Inseln, hauptsächlich auf Kandia; sie bleibt stets strauchartig und wird nicht höher als 1 bis 1,5 Meter, erfordert keine besondere Pflege und wächst gewöhnlich in den steinigen und dürren Landstrichen.

Ursprünglich wurde der Kermes, den die Landleute von den Blättern des Strauches ernteten, für ein vegetabilisches Produkt, eine Art Auswuchs der Blätter angesehen. Cestoni gab zuerst in dem Werke von Vallisnieris (1714) über die wirkliche Beschaffenheit dieser Substanz Aufklärung, während Marsilli (1711) behauptet hatte, daß es eine Art Galläpfel wäre; letztere Ansicht stützte sich auf den Umstand, daß der Kermes mit Eisensalzen schwarze tintenartige Flüssigkeiten giebt, woraus hervorgeht, daß das Tannin des Pflanzensaftes

[1]) Muspratt-Stohmann, Technische Chemie, Bd. II (Farbstoffe). — Schubarth, Handbuch der chemischen Technologie, Bd. III, pag. 287. — Girardin, Traité de chimie appliquée, Bd. II, pag. 553. — Persoz, Impression des tissus, Bd. I, pag. 509. — Thiéry de Menonville, Traité de la culture du nopal et de l'éducation de la cochenille, 2. vol. in 8°, Paris 1787. — Runscher, Amsterdam, in 8°, pag. 175.

keine erhebliche Veränderung erleidet, wenn es in den Körper des Insekts aufgenommen wird.

Die Kermes (Coccus ilicis) haften in Gestalt kleiner bläulicher Beeren, welche mit einem weißen Staube bedeckt sind, bald einzeln, bald in Gruppen vereinigt an den Stengeln des Strauches. Die röthlichbraune Farbe, welche die Handelswaare zeigt, rührt von dem Essig her, mit welchem man dieselben besprengt, um sie zu tödten.

Im Monat März ist das Thier so groß wie ein Hirsekorn und wie eine halbe Pflaume gestaltet; es besitzt eine schöne rothe Farbe und ist mit einem zarten, wollartigen Flaume bedeckt; unter dem Mikroskop bemerkt man eine große Menge glänzender Punkte. Die Insekten wachsen ziemlich schnell heran, so daß sie im Monat April bereits die Größe einer Erbse erreichen; gleichzeitig runden sie sich ab, und die äußere Hülle wird durch einen weißen Staub an der Oberfläche ersetzt. Im Mai findet man an der Unterseite der Weibchen eine beträchtliche Menge kleiner weißer Eier von hellrother Farbe.

Die Jungen sind, wenn sie aus den Eiern kriechen, roth, von ovaler Form und auf dem quergestreiften Rücken goldgelb punktirt. Sie haben zwei schwarze Augen, sechs Füße und zwei Fühlhörner, deren Länge gleich der des Körpers ist, und zwei fadenförmige Ansätze am hintern Theil; sie können wie Flöhe springen. Die Männchen haben weiße Flügel.

Der Ertrag der Ernte hängt von der Milde des Winters und besonders von der Witterung im Frühjahr ab; namentlich sind ihnen Reif und Nebel entschieden schädlich. Aeltere Gesträuche geben eine größere Ausbeute als junge; die am Ufer des Meeres gezogenen Kermes sind größer und glänzender. Das Einsammeln geschieht durch Frauen am frühen Morgen, ehe der Thau von der Sonne verdunstet ist, weil die Blätter der Ilex alsdann weniger stechen. Das Insekt wird mit den Fingernägeln abgelöst, welche man zu diesem Zwecke lang wachsen läßt; eine geübte Arbeiterin kann täglich ungefähr 1 Kilogramm einsammeln.

Auf Kandia bezeichnet man das Insekt mit dem Namen Coccus baphica; hier geschieht das Einsammeln durch Kinder und Hirten; mit Hilfe einer kleinen Gabel, welche sie in der linken Hand halten, drücken sie die Blätter zurück und hauen mit einer kleinen Sichel die jungen Schößlinge ab, an welche sich die Insekten angeheftet haben.

Nach dem Einsammeln werden die Thiere durch Essigdampf oder durch Besprengen mit Essig und Aussetzen an die Sonne getödtet. Das Produkt nimmt alsdann eine röthlichbraune Farbe an.

Bisweilen veranstaltet man bei günstiger Witterung noch eine zweite Ernte. In diesem Falle sitzen die Thiere auf den Blättern, ihre Größe ist geringer und die Farbe weniger schön; es sind diejenigen Thiere, welche den Winter überdauert und zur Brut für das nächste Jahr gedient hätten, wenn der Sommer nicht ausnahmsweise günstig gewesen wäre. Die Holztauben fressen den Kermes sehr gern und thun der Ernte großen Abbruch.

Der Kermes kommt in Kisten oder Tonnen von verschiedenem Gewicht in den Handel.

Man unterscheidet hauptsächlich zwei Varietäten:

1) Kermes aus der Provence. Er giebt beim Zerstoßen ein rothes Pulver, welches sich im Mörser zusammenballt und sich nur schwierig sieben läßt.

2) Spanischer Kermes. Trockne, platte Körner; giebt nur wenig Staub und kann leicht gesiebt werden.

Der Kermes aus der Provence ist reicher an Farbstoff und hat einen höheren Preis; er wird häufig mit der zweiten Sorte vermischt.

Im Jahre 1856 wurden 22130 Kilogramm Kermes nach Frankreich eingeführt. Das Kilogramm kostet ungefähr 7 Francs, folglich repräsentirt jenes Gewicht eine Summe von 154910 Francs. Von dieser Masse lieferte Spanien allein 20135 Kilogramm, während die Einfuhr aus Algerien nur 733 Kilogramm betrug.

Nach Girardin[1]) war der Kermes im Orient bereits zu Moses Zeiten bekannt, welcher ihn Jole nannte; man bediente sich desselben als erstes Farbebad für die Stoffe, welche in Purpur gefärbt werden sollten. In Indien verwendete man ihn zum Färben der Seide. Plinius spricht ebenfalls von diesem Färbematerial unter dem Namen Coccigranum und giebt an, daß man mit diesem Stoffe, womit die Spanier die Hälfte ihres Tributes dem römischen Volke bezahlten, eine Purpurfarbe herstellen könne.

Als die Kunst, Tyrischen Purpur zu färben, verloren gegangen war, wurde Kermes angewendet, um ebendieselbe Farbe wiederherzustellen, wodurch er für mehrere südliche Länder ein wichtiger Ausfuhrartikel wurde. Man bezeichnete das Produkt damals mit dem Namen Vermiculus (Würmchen). Das Wort Kermes ist die arabische Uebersetzung dieses Namens. Hieraus scheint hervorzugehen, daß man zu jener Zeit genauer über die wahre Natur der Substanz

[1]) Bd. II, 4. Auflage, pag. 562.

unterrichtet war als im siebzehnten und achtzehnten Jahrhundert. Im Mittelalter war der Kermes das einzige Material, um ein feuriges Roth herzustellen; in Deutschland stand er in so hohem Werth, daß die leibeigenen Bauern ihren Herren eine bestimmte Quantität Kermes liefern mußten. Man sammelte ihn auch am Johannistage zwischen 11 und 12 Uhr unter religiösen Gebräuchen und bezeichnete ihn alsdann mit dem Namen St. Johannisblut.

In Venedig verwendete man den Kermes viel, um Wolle scharlachroth zu färben (écarlate de Venise); man darf jedoch diese Farbe nicht mit dem Cochenillescharlach (écarlate des Gobelins, écarlate de Hollande) verwechseln, da letzterer erst weit später dargestellt wurde.

Der Kermes ist das einzige Produkt, welches in Marokko in größerer Menge gewonnen wird; er bildet den wirklichen Reichthum der dortigen Bevölkerung. Die Araber der Provinzen Algier und Oran sammeln jährlich gegen 3000 Kilogramm, da in jenen Gegenden die Stecheiche ziemlich weit verbreitet ist.

Gummilack (Gomme laque. Gumlac).

Dieses Produkt kommt aus Ostindien zu uns und findet sich in Pegu, den Königreichen Siam, Assam, Bengalen, in den Wäldern von Sylet und Burdwan. Es wird von einer Art Schildlaus, Coccus lacca oder ficus hervorgebracht, welche auf den jungen Zweigen mehrerer Bäume und Sträucher leben, hauptsächlich auf einigen großen Ficusarten, Ficus religiosa und indica, Rhamnus jujuba, butea und gewissen Mimoseen (Mimosa cinerea und corinda, Croton lacciferum). Der Gummilack bildet bald dünnere, bald dickere, an den Zweigen anhaftende Krusten und ist nach Latreille eine Ausschwitzung der Weibchen von Coccus Lacca und kein Erzeugniß der Baumzweige.

Dieses Thierchen hat ungefähr die Größe eines Stecknadelknopfs, ist von rother Farbe und von ovaler, etwas abgeplatteter Gestalt und aus zwölf Ringen zusammengesetzt. Die Fühlhörner sind halb so lang als der Körper, an dessen hinterem Theile sich zwei divergirende fadenförmige Ansätze befinden. In dieser Form erscheinen die jungen Insekten im Monat November oder Dezember unter dem Skelet der Mutter. Sie kriechen eine Zeit lang auf den Stengeln umher und setzen sich im Monat Januar an den fleischigen und saftreichen Theilen der jungen Schößlinge fest, ohne äußere Veränderungen erlitten zu haben. Nach und nach umgiebt sich ihr Leib mit einer klebrigen

durchscheinenden Flüssigkeit, welcher sie an der Pflanze festleimt. Diese Flüssigkeit wird nun fortwährend ausgesondert und bildet schließlich eine geschlossene Zelle um das Thier; dieses ist der Stocklack. Im Monat März ist die Zelle vollendet und das Insekt sieht wie ein glatter rother ovaler Sack aus, welcher anscheinend ohne Leben und gänzlich in einer schön rothen Flüssigkeit eingehüllt ist. Die Größe ist ungefähr die der Cochenille. Im Monat Oktober oder November findet man zwanzig bis dreißig Junge in dieser Flüssigkeit. Die Mutter stirbt, und die Jungen verlassen die Zelle, indem sie die Umhüllung nahe beim Rücken durchbohren. Letztere sieht alsdann nur wie ein leerer und farbloser Sack aus, von dem man noch Spuren in den leeren Zellen des Gummilacks findet.

Die Insekten sitzen so dicht an einander gedrängt, daß von sechs oft nur ein einziges den zum Bau seiner Zelle nöthigen Platz findet, während die andern umkommen und von Vögeln oder von andern Insekten verzehrt werden.

Die jungen Schößlinge der Bäume, welche mit solchen Blattläusen bedeckt sind, sehen aus, als ob sie mit einem rothen Staube überstreut wären. Sie werden so sehr erschöpft, daß sie keine Früchte tragen, und in ihrem Wachsthum vollkommen zurückbleiben. Die Blattläuse bleiben an den Füßen der Vögel haften und werden auf diese Weise von einem Baum zum andern gebracht.

Macht man in einen Gummilackbaum einen Einschnitt, so quillt ein milchiger Saft heraus, welcher augenblicklich erstarrt und eine klebrige Masse bildet, welche beim Festwerden vollkommen dem Gummilack gleicht.

Der Gummilack findet sich hauptsächlich auf den Höhen längs der beiden Ufer des Ganges in so beträchtlichen Massen, daß damit alle Märkte vollständig versorgt werden können. Die beste Sorte ist die, welche noch die dunkelrothe Farbe besitzt. Ist der Gummilack blaß und durchbohrt, so ist er nicht mehr als Farbematerial, sondern nur noch zu Firniß zu verwenden, da die Insekten alsdann denselben schon verlassen haben. — Die Kruste, welche die Stengel umhüllt, hat eine Dicke von mehreren Millimetern. Die Zellen liegen in longitudinalen Linien, jede derselben hat einen Durchmesser von 0,005 Millimeter und enthält ein todtes Insekt. Das Harz, welches man davon abscheidet, ist gelb wie Ambra.

Man weiß noch nicht genau, ob der Lack durch das Thier abgeschieden wird, nachdem es die Bestandtheile der Pflanze, auf welcher es lebt, in seinem Organismus verarbeitet hat, oder ob er sich zufolge

des Insektenstichs direkt aus der Pflanze bildet. Für die letztere Annahme spricht die oben angeführte Erscheinung, daß beim Einschneiden der Rinde ein schellackähnlicher Saft herausquillt.

Der Gummilack wird in Europa außer zum Färben auch zur Fabrikation von Siegellack, zu Firniß und als Politurmittel verwendet.[1]) Die Eingeborenen benutzen ihn vielfach zur Verfertigung von Schmucksachen, wie Armbänder, Perlen, Halsbänder.

In Indien und China existirt ein Baum, der Celastrus ceriferus, welcher ein weißes zur Anfertigung von Kerzen verwendbares Wachs liefert. Die Abscheidung dieser Fettart geschieht ebenfalls in Folge des Stiches einer Varietät des Gallinsekts (Coccus ceriferus), welches dunkelroth ist. In China züchtet man ein Gallinsekt, welches das Pe-la-Wachs liefert. Wahrscheinlich ist es dasselbe Thier.[2])

Man unterscheidet vier Arten Gummilack.

1) Stocklack (laque en bâtons, stick-lac) wird im Monat März und Oktober gesammelt. Die Zellen haften noch am Stengel, an welchem sie sich gebildet haben.

Es ist ein hartes Harz von dunkelrother Farbe, am Rande durchsichtig, auf der Bruchfläche glänzend. Es besitzt einen bittern adstringirenden Geschmack und färbt den Speichel violet. In Wasser ist es unlöslich, giebt indessen den Farbstoff darin ab und färbt dasselbe roth; in Alkohol ist es theilweise mit rother Farbe löslich, in fetten und flüchtigen Oelen unlöslich. Nach Hatschett besteht er aus:

Harz	60
Farbstoff	10
Wachs	6
Pflanzenleim . . .	5,5
Schmutz	10,5.

Verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen den Farbstoff besser auf als reines Wasser und werden bisweilen dazu verwendet, die Farbflotten anzusetzen.

Die beste Sorte kommt aus Siam, die weniger geschätzte aus Bengalen.

---

[1]) Kerr, Philosophical Transactions, Bd. LXXI, 1781, pag. 374, Fig. 1—6. — Kerr, Roxburgh Transactions, Bd. LXXXI, pag. 228. — Asiatic Researches, Bd. II, 1799, pag. 361. — Virey, Journal complém. du Dict. des sc. medic., Bd. X, 1821, pag. 193, Fig. 1 — 7.

[2]) Anderson, Monographia Cocci ceriferi, 1791. — Pearson, Philosophical Transactions, 1794, pag. 383.

2) Der Körnerlack (laque en grains, Seed-lac) besteht aus dem von den Zweigen losgelösten Lack; es sind erbsengroße Stücke. Er besitzt eine gelblichbraune Farbe und ist häufig durch eine vorhergängige Behandlung mit Wasser oder kohlensaurem Natrium des rothen Pigments zum größten Theil beraubt. Er enthält nach Hatschett's Untersuchung

Harz	88,5
Farbstoff	2,5
Wachs	4,5
Pflanzenleim	2,0
Fremde Stoffe und Verlust	2,5.

3) Der Klumpenlack in Kuchen oder Broden (laque en tablettes). Die Körner sind geschmolzen und in runde oder ovale Formen gegossen.

4) Schellack, Blattlack, Tafellack (laque en écailles, shell-lac). Zu seiner Darstellung löst man die Krusten von den Stengeln ab, zerbricht sie in kleine Stücke, läßt sie einen Tag lang in Wasser mazeriren, nimmt sie heraus, wäscht sie ab und trocknet sie. Den so gereinigten Lack schüttet man in einen hanfenen Sack von 4 Fuß Länge, bindet denselben zu und erhitzt ihn unter beständigem Umwenden über Kohlenfeuer, bis der Lack flüssig genug ist, um durch die Poren des Sacks durchgepreßt werden zu können. Darauf wird er vom Feuer entfernt und ausgerungen, wodurch der flüssige Lack abläuft; das so filtrirte Produkt fängt man auf polirten Platten von Paradiesfeigenholz oder auf der erhabenen Fläche von Pisangblättern auf, deren glatte und schleimige Oberfläche das Ankleben verhindert. In einigen Minuten wird er fest, hart und spröde; er enthält nur noch 0,5 Prozent Farbstoff und 91 Prozent Harz.

In Indien stellt man als Nebenprodukt bei der Schellackfabrikation mehrere Produkte dar, welche mit dem Namen Lac-lac (Lacklack) und Lac-dye (Lackdye) bezeichnet werden. — Hierzu wird der in ein grobes Pulver verwandelte Stocklack durch Mazeriren in warmem oder kaltem Wasser oder in Alkalilauge ausgelaugt. Die Flüssigkeit wird in Kesseln über freiem Feuer oder in flachen Gefäßen an der Sonne abgedampft. Der Rückstand besteht aus flachen und viereckigen Tafeln von 67 Millimeter Länge auf 13 Millimeter Dicke. Der Lackdye enthält

Harz	25
Farbstoffe	50
Erdige Bestandtheile	22

Er wurde zuerst von Stephens in Indien dargestellt, wo er zum Färben von Seide und Baumwolle verwendet wurde; später kam ein besseres Produkt, von Seiten der ostindischen Kompagnie unter der Leitung des Arztes Turnbull angefertigt, von Calcutta über London oder Hamburg in Blöcken oder Kuchen in den Handel. Erst gegen das Ende des achtzehnten Jahrhunderts hat dieser Handelsartikel die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Der Farbstoff des Lackdye zeigt in seinem Verhalten große Aehnlichkeit mit der Cochenille; indessen darf man daraus nicht den Schluß ziehen, daß sie völlig identisch sind.

Den Werth dieser Produkte schätzt man in ähnlicher Weise wie bei der Cochenille durch Färbeversuche ab.

Man erhält den Lacklack durch Digestion des Stocklackes mit einer schwachen Lauge von kohlensaurem Natrium und Fällung der Abkochung mit Alaun. Der Niederschlag wird ausgepreßt, in länglich viereckige Stücke geformt und getrocknet; er enthält

Farbstoffe	50
Harz	40
Thonerde	9
Fremde Stoffe	1.

Beim Gebrauche zum Färben löst man den Lackdye in Schwefelsäure oder mäßig starker Chlorwasserstoffsäure auf oder auch in einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Zinnchlorür, dem sogenannten lac-spirit der Engländer (aus 1 Pfund Zinn und 20 Pfund Chlorwasserstoffsäure von 1,19).

Man findet im Handel eine große Anzahl von Sorten von Lacklack und Lackdye, bei welchen die geringeren Marken nicht immer am wenigsten Farbstoff enthalten. Beide Präparate werden hauptsächlich zu Scharlachroth auf Wolle verwendet und zwar haben 2 bis 3 Kilogramm dieselbe Wirkung wie 1 Kilogramm Cochenille. Die Zinnlösung dient dazu, die Wirkung der in dem sauren Bade enthaltenen Thonerde zu neutralisiren, welche die Nüance mehr in das Carmoisinfarbene zieht.

Der Werth des Schellacks richtet sich nach seiner größeren oder geringeren Durchscheinenheit.

Deutsche oder Wurzel-Cochenille.

In früheren Zeiten sammelte man in den nördlichen Gegenden von Polen und Deutschland ein cochenilleartiges Insekt. Neben anderen Abgaben mußten die Bauern ihren Herren jährlich eine bestimmte

Menge von kleinen Würmern (vermiculi) liefern, welche an den unterirdischen Wurzeln einiger Pflanzen, namentlich des Scleranthus perennis sich aufhalten. Man bezeichnet dieses Produkt mit dem Namen deutsche Cochenille auch wol polnischer Kermes (Coccus polonicus). — Der Scleranthus wächst in großer Menge auf sandigem Boden. Dasselbe Insekt findet sich auch auf den Wurzeln von Parietaria, Herniaria, Hieracium pilosella, Potentilla, Tormentilla, Pimpinella u. s. w.

Man sammelt die Thiere im Monat Juni; sie sind alsdann reif, besitzen eine purpurviolette Farbe und sind etwas größer als ein Hanfkorn. Sie sitzen unbeweglich auf den Stengeln zu zweien, dreien bis zu sechs. Die Jungen kriechen ungefähr im Monat Juli aus den Eiern, laufen vierzehn Tage umher, ohne Nahrung zu sich zu nehmen und setzen sich dann fest. Ihr Körper bedeckt sich mit einem weißen Flaum. Nach Verlauf von fünf bis sechs Tagen legen sie Eier und sterben alsdann. Gegen das Ende des August kriechen die Jungen aus und sehen wie rothe Punkte aus. Die Männchen sind sehr klein und haben rothgeränderte weiße Flügel. [1])

Da dieses Produkt mit der wahren Cochenille nicht im mindesten rivalisiren kann und auch bedeutend weniger Farbstoff als jene enthält, so ist es schon längst nicht mehr in Gebrauch.

Außer den bisher genannten Coccusarten wollen wir noch einige andere anführen, die indessen nur von ganz untergeordneter Bedeutung sind:

1) Coccus Fragariae lebt auf den Wurzeln des Erdbeerstrauches in Sibirien.

2) Coccus Uvae Ursi wird in Rußland auf der Bärentraube (Arctostaphylos Uvae Ursi) gesammelt. Das Insekt ist etwa doppelt so groß als der polnische Kermes und soll mit Alaunbeizen gute rothe Farben liefern.

3) Coccus Fabae [2]) wurde im Jahre 1851 von Guérin Mesneville im Süden von Frankreich auf der Saubohne (Vicia Faba) und später noch auf verschiedenen Distelarten und mehreren wilden und angebauten Pflanzen aufgefunden; im Jahre 1856 hat man Versuche angestellt, sie auf dem Futterklee zu kultiviren, und diese

[1]) Breynius, Historia naturalis cocci radicum, Danzig 1733. — Wolfe, Philosophical Transactions, Bd. LIV, pag. 91. — Frisch, Entomologie, Bd. V, 1736, pag. 6, Tafel 2.

[2]) Comptes rendus, 1852, No. 19. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXXIV, pag. 400 und 447.

Versuche sind nicht ohne Erfolg geblieben. Sie legen im Herbst Eier, aus welchen die Jungen im Winter auskriechen. Die Jungen bleiben so lange ohne Nahrung, bis sie sich auf den jungen Pflanzen verbreiten können.

Nach den Versuchen von Chevreul ist das Färbevermögen dieser neuen Coccusart geringer als das der gewöhnlichen Cochenille; sie giebt mehr eine rothbraune Farbe, das sog. Kapuzinerbraun, während gewöhnliche Cochenille ein Scharlachroth giebt. — Nach A. Vée findet man in Kanada auf einer Tanne (Abies nigra) ein Insekt, dessen Flügel eine beträchtliche Menge eines scharlachrothen Farbstoffs enthält, welcher dem der Cochenille analog sein soll.

Nach den darüber vorliegenden Berichten ist der Coccus polonicus schon seit undenklichen Zeiten und in ziemlich beträchtlichen Mengen zum Rothfärben verwendet worden.

Farbstoff der Gallinsekten.

Bis jetzt sind nur die Farbstoffe der wahren Cochenille, des Kermes und des Gummilackthieres chemisch untersucht worden, und sie alle scheinen dieselben Eigenschaften zu haben.

Die Cochenille verdankt ihre färbenden Eigenschaften einer rothen in Wasser löslichen Säure.

Nach Clark ist der Farbstoff im Körper des Thieres nicht aufgelöst, sondern darin in kleinen Körnern, welche um einen farblosen größeren Kern gruppirt sind, in einer ungefärbten Flüssigkeit suspendirt. Den meisten Farbstoff enthält das Insekt vor dem Eierlegen. Er wurde von Pelletier und Caventon, jedoch noch unrein dargestellt und von ihnen Carminstoff (Carmine) genannt. Diese Chemiker betrachteten den Carminstoff als eine stickstoffhaltige Verbindung und stellten dafür die Formel auf:

$$C_8 H_{13} N O_5$$

Arppe und Warren de la Rue wiesen nach, daß sich der Körper wie eine schwache Säure verhält, und es glückte ihnen, jedwede Spur von den farblosen stickstoffhaltigen Verbindungen, welche diesem Körper mit einer sehr großen Hartnäckigkeit anhaften, zu beseitigen. Nach ihnen ist die Carminsäure eine amorphe Masse und hat eine Zusammensetzung, welche ausgedrückt wird durch die Formel:

$$C_{14} H_{14} O_8$$

Schützenberger ist es gelungen, die Carminsäure krystallisirt zu erhalten. Aus den Analysen ließ sich folgende Formel berechnen:

$$C_9 H_8 O_5$$

Schaller, welcher die Säure nach dem von Schützenberger angegebenen Verfahren dargestellt hat, giebt der Verbindung die Formel:

$$C_9 H_8 O_6$$

Schützenberger hat noch die Beobachtung gemacht, daß der Farbstoff der Cochenille in zwei Oxydationsstufen darin enthalten ist; die eine von diesen entspricht der Formel $C_9 H_8 O_5$ und die andere $C_9 H_8 O_7$. Die Formel Schaller's steht also gerade in der Mitte.

In neuester Zeit haben Hlasiwetz und Grabowski, auf deren ausführliche Arbeit wir später zurückkommen werden, gezeigt, daß die Carminsäure keine einfache Säure, sondern ein Gemenge ist. — Die früher sogenannte Carminsäure läßt sich nach dem Verfahren von Arppe und Warren de la Rue mit geringen Modifikationen in folgender Weise krystallisirt darstellen.

Die zerriebene Cochenille wird mit Aether ausgelaugt, um eine fettartige Substanz auszuziehen, und hernach 20 Minuten lang mit dem vierzigfachen Gewicht Wasser gekocht. Die rothe Flüssigkeit fällt man durch schwach mit Essigsäure angesäuertes neutrales essigsaures Blei (auf 6 Th. Salz, 1 Th. Säure). Der sich bildende blauviolette Niederschlag enthält sämmtlichen Farbstoff, da die abfiltrirte Flüssigkeit fast farblos oder höchstens schwach gelblich gefärbt ist; nach einem längere Zeit fortgesetzten Auswaschen mit heißem Wasser besteht er hauptsächlich aus carminsaurem Blei, phosphorsaurem Blei mit einer geringen Menge stickstoffhaltiger Substanz, von welcher der größere Theil in der Flüssigkeit zurückbleibt. Nach der Konzentration bis zur Syrupskonsistenz scheiden sich seidenglänzende Krystalle von Tyrosin ab, während die gewöhnlich in den Extrakten von thierischen Organen enthaltenen Verbindungen zurückbleiben.

Der Bleiniederschlag wird in Wasser angerührt und mit einer zur Zersetzung nicht hinreichenden Menge Schwefelsäure behandelt und heiß abfiltrirt. Die in Freiheit gesetzte Carminsäure löst sich auf, während die Phosphorsäure im Rückstand zurückbleibt. Die Flüssigkeit wird in einem Wasserbade bei 50° zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Durch Verdunsten und Erkalten der alkoholischen Lösung erhält man die Carminsäure in rothen warzenförmig gruppirten Krystallen.

Häufig sind diese Krystalle mit gelben Krystallen vermischt, welche die Form von hexagonalen Tafeln haben; durch Auflösen in kaltem Wasser, in welchem letztere unlöslich sind, können sie von der Carminsäure getrennt werden. Die wässrige Lösung wird von der ungelösten gelben oder farblosen Substanz abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdunstet und mit absolutem Alkohol ausgezogen.

Man kann die Carminsäure auch aus Aether umkrystallisiren. Obwol sie darin sehr wenig löslich ist, so erhält man doch durch Konzentration warzenförmige Krystallabsonderungen.

Pelletier und Caventou bereiteten ihren Carminstoff, indem sie die mit Aether entfettete Cochenille mit kochendem Alkohol behandelten. Beim Konzentriren bildet sich ein halbkrystallinischer Niederschlag, den man in Alkohol auflöst. Auf Zusatz eines gleichen Volumens Schwefeläther wird der Carminstoff ausgefällt.

Wahrscheinlich ist dieses Produkt eine Verbindung von Carminsäure mit einer stickstoffhaltigen Substanz (Tyrosin?).

Schützenberger hat im Verlaufe seiner Untersuchungen in alkoholischen Lösungen oft käseartige rothe Klümpchen entstehen sehen, welche Stickstoff enthielten und sich folglich dem Pelletier'schen Carminstoff näherten.

Eigenschaften der Carminsäure. — Sie ist fest, purpurbraun und läßt sich im trocknen Zustande zu einem schönen hellrothen Pulver verreiben. Beim Erkalten der ätherischen oder alkoholischen Lösungen krystallisirt sie in warzenförmigen Aneinanderlagerungen; sie besitzt einen entschiedenen, stark säuerlichen Geschmack, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether jedoch fast gar nicht löslich. Man kann dieselbe, ohne daß Zersetzung eintritt, bis auf 136° erhitzen; die Zerlegung erfolgt erst bei höherer Temperatur. In konzentrirter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ist sie ohne Zersetzung löslich. Chlor, Jod und Brom wirken heftig auf die Säure ein. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. verwandelt sie unter Entwicklung von rothen Dämpfen in ein Gemenge von Oxalsäure und Nitrococcussäure. Letztere Nitroverbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in schönen gelben rhombischen Tafeln; sie ist nach der Formel:

$$C_8 H_5 (NO_2)_3 O_3 + H_2O$$

zusammengesetzt.

Die wässrige Lösung der reinen Carminsäure kann längere Zeit an der Luft stehenbleiben, ohne eine Veränderung zu erleiden. Kaustische Alkalien verwandeln die Farbe in Purpurroth. Kalk- und

Barytlösungen bringen purpurblaue, essigsaures Blei, Zink, Kupfer und Silber purpurfarbene Niederschläge hervor; der Silberniederschlag wird sehr leicht zu metallischem Silber reduzirt. Alaun giebt erst nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak einen Niederschlag von carmoisinrother Farbe.

Aluminiumhydroxyd schlägt unmittelbar die Carminsäure aus ihren Lösungen nieder; der Lack ist roth, so lange man ihn nicht erhitzt und wird bei erhöhter Temperatur carmoisinfarben und hernach violet; dieselbe Erscheinung tritt beim Zusatz von etwas Säure oder einem Aluminiumsalze ein, während Alkalien den rothen Lack, welchen die Thonerde mit der Carminsäure bildet, nicht verändern.

Neutrale Alkalisalze verwandeln die Farbe der Carminsäure in Violet; saure Alkalisalze (saures weinsaures Kalium) geben derselben eine orangefarbene Nüance. Die neutralen Calcium-, Barium- und Natriumsalze färben sie violet, indessen tritt auf Zusatz von schwefelsaurem Calcium eine Fällung ein.

Die carminsauren Alkalien sind löslich, die Salze der andern Metalle bilden amorphe pulverförmige Massen. Setzt man vorsichtig zu einer wässrigen Lösung von carminsaurem Natrium Alkohol, so krystallisirt dieses Salz in dem Maße, als die beiden Flüssigkeiten sich vermischen, in purpurfarbenen Blättchen. Nach Schaller kann das carminsaure Natrium auch aus einer wässrigen Lösung krystallisiren. Aus den Analysen wurde die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_9 H_8 O_4 \\ Na_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

berechnet.

Wasserstoff im status nascens reduzirt die Lösung der Carminsäure, bei Luftzutritt erscheint die rothe Farbe wieder.

Wie bereits erwähnt, ist es Hlasiwetz und Grabowski[1]) gelungen, nachzuweisen, daß die Carminsäure keine einfache Säure ist, sondern daß man durch Kochen mit Schwefelsäure eine beträchtliche Menge Zucker gewinnen kann, und daß der von demselben abgetrennte Farbstoff in seiner Zusammensetzung den bisherigen Angaben nicht entspricht.

Der nach dem oben angegebenen Verfahren (von Arppe und Warren de la Rue) dargestellte und gut ausgewaschene Niederschlag wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und durch das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet, um noch die letzten Spuren Blei zu

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXLI, pag. 329.

entfernen. Hierauf wird noch etwas Schwefelsäure hinzugesetzt und einige Stunden lang im Kolben mit aufsteigendem Kühler gekocht, hernach mit kohlensaurem Barium genau gesättigt. Man filtrirt schnell ab und fällt den Farbstoff mit essigsaurem Blei. Durch Abdampfen der durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreiten Flüssigkeit erhält man den Zucker in Verbindung mit Barium als eine gummiartige Masse von der Formel $C_{12} H_{18} \overset{II}{Ba} O_{10}$. Der Zucker ist amorph, weich, honiggelb und ist bei 50° getrocknet $= C_6 H_{10} O_5$; bei 100° getrocknet $= C_6 H_8 O_4$.

Zur Darstellung von Carminroth wird der Bleiniederschlag mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat bei gelinder Wärme verdunstet, in Wasser gelöst, von den harzartigen Flocken getrennt und im Vacuum getrocknet. Es bildet eine dunkelpurpurrothe glänzende Masse mit grünem Reflex, das Pulver derselben ist dunkelzinnoberroth, wenig hygroskopisch und löst sich in Wasser und Alkohol mit schön rother Farbe, in Aether nicht auf. Beim Verbrennen bleibt eine Asche von Kalk, Phosphorsäure und Eisen.

Die Analyse ergab die Formel $C_{11} H_{12} O_7$.

Alkoholische Kalilauge giebt in der alkoholischen Lösung einen violetten flockigen amorphen Niederschlag, welcher sich in Wasser mit intensivster Purpurfarbe löst.

Durch Zersetzen mit Chlorbarium und Chlorcalcium erhält man dunkelviolette, sehr fein flockige Niederschläge.

Die Salze wurden bei 130° getrocknet und gaben folgende Formeln:

Das Kaliumsalz . . $C_{11} H_{10} K_2 O_7$

" Bariumsalz . . $C_{11} H_{10} \overset{II}{Ba} O_7$ ($\overset{II}{Ba} = 137$)

" Calciumsalz . . $C_{11} H_{10} \overset{II}{Ca} O_7$ ($\overset{II}{Ca} = 40$)

Durch Reduktionsmittel erhält man farblose Lösungen.

Nimmt man an, daß, wie bei der Zersetzung der Glukoside durch Säuren, auch bei der Carminsäure Wasser aufgenommen wird, so erhält man folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{17} H_{18} O_{10}}_{\text{Carminsäure}} + 2 H_2 O = \underbrace{C_{11} H_{12} O_7}_{\text{Carminroth}} + \underbrace{C_6 H_{10} O_5}_{\text{Zucker.}}$$

Die Formel der Carminsäure $C_{17} H_{18} O_{10}$ verlangt

Kohlenstoff . . . 56,1
Wasserstoff . . . 4,4

was den Schützenberger'schen Zahlen am nächsten kommt (Kohlenstoff = 55,1; Wasserstoff = 4,1).

Zur Bestätigung ihrer Ansicht stellten Hlasiwetz und Grabowski das Kaliumsalz dar und erhielten Zahlen, welche sich der für die Säure angenommenen gut anschließen, wenn man noch ein halbes Molekül Wasser in ihnen annimmt: $C_{17} H_{16} K_2 O_{10} + \frac{1}{2} H_2 O$.

Läßt man in einem Silbertiegel 4 bis 5 Theile Kaliumhydroxyd mit etwas Wasser zergehen, trägt hierauf einen Theil rohe Carminsäure ein und erhitzt so lange, bis sich eine Probe in Wasser mit goldbrauner Farbe löst, so erhält man neben Oxalsäure und Bernsteinsäure eine neue Substanz, welche sich leicht rein darstellen läßt. Man verdünnt die Schmelze mit Wasser, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und schüttelt mit Aether aus; beim Abdestilliren des Aethers bleibt eine gelbe krystallinische Substanz — das Coccinin — zurück, welche mit Wasser ausgewaschen werden kann. Die feuchte Masse wird zuerst in feiner Leinewand abgepreßt, dann mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und aus verdünntem siedenden Alkohol umkrystallisirt. Man erhält das Coccinin dann in hübschen flimmernden strohgelben Blättchen, welche man unter dem Mikroskop als rechteckige, dem quadratischen System angehörende Tafeln erkennt.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe auf; die Lösung wird zuerst grün, dann violet und zuletzt prächtig purpurroth. — Durch Eisenchlorid wird eine alkoholische Lösung roth gefärbt; in Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die Lösung wird beim Erhitzen indigblau, dieselbe Farbenumwandlung tritt auch schon in der Kälte bei Zusatz von etwas Mangansuperoxyd ein.

Eine alkoholische Lösung von Coccinin wird durch Natriumamalgam grün, und an der Luft wird die grüne Flüssigkeit indigblau, während sich ein dunkelbrauner amorpher Körper abscheidet.

Bei der Analyse wurden im Durchschnitt aus vier Verbrennungen folgende Zahlen gefunden:

Kohlenstoff . . . 64,7
Wasserstoff . . . 4,5.

Hieraus ergiebt sich mit Wahrscheinlichkeit die Formel $C_{14} H_{12} O_5$ (dieselbe erfordert Kohlenstoff = 64,6; Wasserstoff = 4,5).

Beim Ueberleiten von Ammoniak über Coccinin bildet sich eine Verbindung, welche wahrscheinlich $C_{14} H_{12} O_5 + N H_3$ (?) ist.

Die Abkochungen der Cochenille verhalten sich in manchen Punkten gegen Reagentien anders als die Carminsäure. Diese Verschiedenheiten rühren von der Anwesenheit der stickstoffhaltigen Substanzen und der Mineralsalze (phosphorsauren Salze) her.

Nach Girardin verhält sich eine Cochenilleabkochung gegen die verschiedenen Reagentien folgendermaßen:

Säuren verwandeln die Farbe in ein röthliches Gelb und geben einen schwachen Niederschlag.
Alkalien verwandeln die Farbe in Violet.
Kalkwasser — violetter Niederschlag.
Alaun — nüancirt ins Rothe, alsdann Niederschlag.
Chloraluminium — röthlich violetter Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit ist amaranthroth.
Saures Zinnchlorür — nüancirt ins Gelbe und giebt einen kirschrothen Niederschlag.
Zinnchlorür — violetter Niederschlag.
Zinnchlorid — nüancirt ins Scharlachrothe.
Schwefelsaures Eisen zieht die Farbe ins Grauviolette und giebt einen Niederschlag.
Essigsaures Eisen — brauner Niederschlag, wird olivengrün.
Schwefelsaures Kupfer und Bleisalze — violette Niederschläge.
Salpetersaures Quecksilberoxydul — weinhefenrother Niederschlag.
Salpetersaures Quecksilberoxyd — röthlich brauner Niederschlag.
Schwefelsaures Zink — dunkel violetter Niederschlag.
Weinstein, Sauerkleesalz, Alaun — rothe Niederschläge, bilden den käuflichen Carmin.

Cochenille ammoniacale. — Läßt man eine ammoniakalische Auflösung von Carminsäure längere Zeit ruhig stehen, so tritt in Folge einer innigeren Verbindung der Säure mit den Elementen des Ammoniaks eine Veränderung ein, indem sich eine Amid- oder eine Amidosäure bildet. Diese Erscheinung ist seit längerer Zeit bekannt und zur Darstellung eines neuen Farbstoffes, der sogenannten Cochenille ammoniacale, benutzt worden.

Mit Carminamid erhält man kein Scharlach und Ponceauroth, sondern Violet, Amaranthroth und Malvenfarbe; die Farbe wird durch Säuren nicht mehr ins Gelbrothe nüancirt. Zinnchlorid giebt keinen ponceaurothen Niederschlag, wie mit Carminsäure, sondern einen violetten.

Man findet im Handel zwei Arten von Cochenille ammoniacale: in Täfelchen und in Teigform (en tablettes und en pâte).

Zur Darstellung der ersteren Art mazerirt man 1 Theil gemahlene Cochenille vier Wochen lang mit 3 Theilen Ammoniak in einem luftdicht verschlossenen Gefäße, setzt hierauf 0,4 Theile frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd hinzu und verdampft das Gemisch in einem kupfernen Kessel, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden ist, breitet die Masse alsdann auf Leinwand aus und schneidet dieselbe, wenn sie gehörig dick ist, in Täfelchen, welche getrocknet werden. Die Cochenille ammoniacale en pâte wird ähnlich zubereitet, nur dauert die Mazeration nicht so lange (acht Tage), und die Masse wird ohne Zusatz von Thonerde auf zwei Drittel eingedampft; sie ist um ein Drittel weniger reich als die erstere Art.[1])

Schützenberger[2]) hat direkt gezeigt, daß in dem Farbstoff der käuflichen Cochenille ammoniacale oder in der Verbindung, welche man durch Einwirkung von Ammoniak auf Carminsäure erhält, der Stickstoff in einer anderen Form als in den Ammoniumsalzen enthalten ist. Er stellte für diese Verbindung die Formel auf:

$$C_9 H_9 N O_4 = C_9 H_8 O_5 + N H_3 - H_2 O.$$

Carmin. — Mit dem Namen Carmin bezeichnet man eine sehr feurige und sehr schöne hellrothe, aus der Cochenille dargestellte Farbe. Der Carmin kommt entweder als ein zartes, fast unfühlbares Pulver in den Handel (zerriebener Carmin, carmin broyé) oder auch in größeren Stücken, welche in feinem Papier eingewickelt oder in Schachteln oder kleinen Kisten verpackt sind. Bisweilen verkauft man ihn auch in Eiweiß oder einer Lösung von Hausenblase aufgerührt (carmin à l'oeuf, carmin à la gelatine).

[1]) Persoz, Impression des tissus, Bd. I, pag. 514. — Schubarth, Chemische Technologie, Bd. III, pag. 289.

[2]) Polytechnisches Centralblatt, 1859, pag. 140. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXXIV, pag. 444. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CXLVII, pag. 323. — Comptes rendus, Bd. XLVI, pag. 47. — Annales de chimie et de physique, Bd. LIV, pag. 52 (3).

Selbstverständlich ist der Werth des Produktes sehr schwankend, da er sich nach der Art der Darstellung, der Feinheit, der Reinheit und dem Feuer des Farbentons richtet (von 6 bis 20 Frcs. und höher).

Reiner Carmin ist in Ammoniak vollkommen löslich, und auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung dieses Farbstoffs zum Färben der Gewebe u. s. w.

Ueber die Zusammensetzung des Carmins ist man noch nicht vollkommen im Klaren. Zu seiner Bildung sind die stickstoffhaltigen Substanzen erforderlich, welche in der Cochenille im natürlichen Zustande existiren, oder diejenigen, welche einer Lösung von Carminsäure hinzugesetzt werden können. Auch die Darstellung des Carmins ist in den Einzelheiten wenig bekannt, da selbstverständlich jeder Fabrikant die Handgriffe, welche er in der Praxis als vortheilhaft zur Erlangung eines guten Produktes erkannt hat, als sein Geheimniß bewahrt.

Nach Wiegleb ist die Entstehung dieses Fabrikationzweiges in Florenz zu suchen. Wie viele Entdeckungen, so verdankt man auch diese dem Zufall. Ein Franziskanermönch bereitete eine Cochenilletinktur mittelst Weinstein als ein Medikament gegen das Fleckfieber und „wollte selbiges noch mit einem andern Mittel versetzen, ergriff aber aus Versehen eine saure Flüssigkeit, wovon eine Aufbrausung und Niederschlagung der Farbe erfolgte, die hernach von den Malern sehr bewundert wurde. Im fernern Verlauf der Zeit ist sie aber erst zu mehrerer Vollkommenheit gebracht worden“.[1]) — Im Jahre 1656 veröffentlichte Homburg zuerst ein Rezept zur Fabrikation von Carmin.

Im Allgemeinen laugt man zerriebene Cochenille mit reinem oder mit einem Alkalisalz versetzten Wasser aus und bewirkt die Abscheidung des Carmins durch Zusatz einer schwachen Säure oder eines sauren Salzes; allein bei mäßiger Anwendung des Fällungsmittels fällt der Carmin sehr langsam nieder, indem er sehr fein zertheilt lange schweben bleibt. Um daher die Fabrikation zu beschleunigen, behandelt man die gefärbte trübe Flüssigkeit mit Klärungsmitteln, wie Albumin oder Gelatine, welche bei einer gewissen Temperatur den Farbstoff fällen.

Wir wollen einige der besten Vorschriften zur Darstellung dieser prachtvollen Farbe angeben.

a) Man läßt 1 Pfund fein pulverisirte Cochenille in einem zinnernen oder gut verzinnten Kessel mit 10 Liter destillirtem Wasser

---

[1]) Die natürliche Magie, aus allerhand belustigenden und natürlichen Kunststücken bestehend, zusammengetragen von Joh. Christ. Wiegleb, Berlin und Stettin, 1782, Bd. I, pag. 242.

fünfzehn Minuten lang kochen, fügt 30 Gramm Alaun hinzu, setzt das Kochen noch drei Minuten lang fort und läßt die Flüssigkeit sich klären. Aus der klaren, von dem Bodensatz abgezogenen Flüssigkeit scheidet sich nach einigen Tagen 40 bis 50 Gramm Carmin ab. Läßt man noch längere Zeit stehen, so bildet abermals sich ein Niederschlag, doch von minder schöner und feuriger Farbe.

b) Man läßt 1 Pfund fein zerriebene Cochenille mit dem dreißigfachen Gewicht destillirtem Wasser eine Viertelstunde lang kochen, fügt 30 Gramm Weinstein hinzu, kocht noch zehn Minuten, setzt hierauf 15 Gramm Alaun hinzu und läßt abermals zwei Minuten lang kochen. Die geklärte Flüssigkeit läßt man in flachen Glasgefäßen stehen. Der ausgeschiedene und gewaschene Carmin muß im Schatten getrocknet werden.

c) Vorschrift von Madame Cenette.

Man läßt 2 Pfund pulverisirte Cochenille in 150 Pfund Wasser zwei Stunden lang kochen, fügt 90 Gramm reinen Kalisalpeter hinzu und setzt das Kochen noch drei Minuten lang fort; hierauf giebt man 120 Gramm Sauerkleesalz hinzu und erhitzt noch zehn Minuten lang zum Kochen. Nachdem die Flüssigkeit eine Viertelstunde ruhig gestanden, zieht man den klaren Theil ab und läßt ihn drei Wochen lang in flachen Glasgefäßen stehen. Alsdann hebt man die über dem Niederschlage stehende, mit Schimmel bedeckte Flüssigkeit ab, wäscht den Carmin aus und trocknet ihn im Schatten.

d) Vorschrift von Alyon und Langlois.

Man siedet 500 Gramm feinste Cochenille mit 7,6 Gramm kohlensaurem Natrium und 15 bis 20 Liter destillirtem Wasser zwanzig Minuten lang, fügt dann 24 Gramm Alaun und 4 Gramm Weinstein hinzu und läßt die Flüssigkeit eine Zeit lang ruhig stehen; die Cochenille setzt sich zu Boden und die dunkelrothe trübe Flüssigkeit gießt man nach Verlauf von einer Viertelstunde durch ein dichtes seidenes Sieb in ein Gefäß und nach kurzer Zeit ebenso in ein anderes. Die klare Flüssigkeit wird mit etwas frischem Eiweiß (von 2 Eiern) vermischt, worauf sich nach schwachem Erwärmen der Carmin abscheidet. Aus der überstehenden Flüssigkeit gewinnt man auf Zusatz von etwas Eiweiß noch etwas Carmin zweiter Sorte.

Der käufliche Carmin wird wegen seines hohen Preises häufig verfälscht; so enthält er mitunter Stärke, Kaolin, Zinnober und ähnliche Stoffe, bisweilen auch noch Partikelchen von Cochenille. Da sich reiner Carmin vollkommen in Ammoniak löst, so kann man mit Leichtigkeit solche betrügerische Zusätze nachweisen.

Der Carmin findet in der Malerei, zur Darstellung von rother Tinte, zum Färben von Konfitüren und künstlichen Blumen aus Zucker (wozu jetzt oft sogar arsenhaltiges Anilinroth verwendet wird!) und zum Bedrucken von Stoffen Verwendung. Er wird hauptsächlich in Deutschland verfertigt. Im Jahre 1856 betrug die Einfuhr nach Frankreich 384 Kilogramm feinen und 3125 Kilogramm gewöhnlichen Carmin.

Carminlack, gewöhnlich Florentiner-, auch Pariser, Wiener Lack u. s. w. genannt. — Man bezeichnet mit dieser Benennung einen schön rothen Niederschlag, welcher durch Zusatz von Alaun oder Aluminiumhydroxyd zu einer alkalischen Abkochung von Cochenille sich bildet. Er wurde ursprünglich in Florenz verfertigt, woher auch der Name Florentiner Lack stammt.

Die Cochenille kommt auch in kompressen Massen, in Kuchen in den Handel (Kuchencochenille).[1] — So wurde im Jahre 1855 aus Cordova in Süd-Amerika ein Produkt eingeführt, welches feste glänzende dunkelrothe Scheiben von ¼ Zoll Dicke bildete. Sie enthielten ungefähr ⅔ des Farbstoffes der gewöhnlichen Cochenille und hinterließen nach der Behandlung mit Wasser einen Rückstand, welcher aus den Ueberresten der Thiere in verschiedenen Graden ihrer Entwicklung mit Fragmenten von Cactusdornen bestand.

Verfälschungen der Cochenille. — Auch ohne mit fremden Stoffen vermischt zu sein, hat die Cochenille aus den verschiedenen Gegenden einen größeren oder geringeren Gehalt an Farbstoff. Eine der gefährlichsten Verfälschungen, welche man nicht auf den ersten Blick erkennt, ist ein Zusatz von unbrauchbarer Cochenille, welcher man durch Behandlung mit Wasser oder verdünnter Essigsäure theilweise oder gänzlich den Farbstoff entzogen hat. Durch eine derartige Behandlung verliert das Insekt den weißen seidenartigen Anflug, der ihm im reinen Zustand anhaftet; um dies zu verdecken und den Thieren ihr normales Ansehen wiederzugeben, bringt man sie nach dem vorsichtigen Trocknen in kaffeetrommelähnliche Gefäße, welche ein weißes Pulver, wie Bleiweiß, Schwerspath, Talk u. dergl. enthalten.

Glaubt man eine verdächtige Cochenille zu haben, so genügt es, dieselbe in Wasser aufzurühren; das künstlich zugesetzte weiße Pulver scheidet sich ab und kann durch Absetzenlassen und Dekantieren in solcher

[1]) Polytechnisches Centralblatt, 1856, pag. 701. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXLI, pag. 465.

Menge gesammelt werden, daß man seine Natur leicht auf analytischem Wege nachweisen kann.

Mit Wasser bereits ausgelaugte Cochenille ist runzliger und wird nicht gleichmäßig vom Wasser benetzt. Eine Anzahl Körner schwimmt außerdem auf der Oberfläche, während die andern zu Boden sinken.

Man hat verschiedene Mittel vorgeschlagen, den Farbstoffgehalt einer Cochenille nachzuweisen.

Robiquet bestimmt im Vergleich zu einem mustergiltigen Produkt das Volumen einer Lösung von unterchlorigsaurem Calcium, welche eine Abkochung eines bekannten Gewichtes Cochenille entfärbt (1 Theil Cochenille, 10 Theile Wasser). Das Auslaugen wird fünfmal wiederholt und die Flüssigkeiten mit einander vermischt. Da aber das Chlor nicht nur auf die Carminsäure, sondern auch auf die andern organischen Substanzen einwirkt, so kann dieser Prozeß keine Garantie bieten.

Anthon weist den Gehalt an Farbstoff im Vergleich zu einem guten Produkt nach, indem er die Menge Alaun bestimmt, welche erforderlich ist, um die zu untersuchende und die mustergiltige Probe zu fällen.

Die Methode von Penny[1]) ist vortheilhafter. Sie basirt auf der leichten Oxydirbarkeit des rothen Farbstoffes durch die Mercer'sche Flüssigkeit (einem Gemisch von rothem Blutlaugensalz und Kali).

Man löst 1 Gramm pulverisirte Cochenille in 36 Gramm schwacher Kalilauge auf, fügt noch 24 Gramm Wasser hinzu und setzt tropfenweise eine Normallösung von rothem Blutlaugensalz hinzu, welche durch Auflösen von 5 Gramm Blutlaugensalz in 1 Liter Wasser dargestellt wird, bis die Lösung ihre purpurrothe Farbe verloren hat und bräunlichgelb geworden ist, was man am besten in herausgenommenen Tropfen auf weißer Unterlage erkennt.

Bloch hat auch vorgeschlagen, eine Normallösung von neutralem essigsauren Blei anzuwenden, welche die Carminsäure mit großer Leichtigkeit fällt; leider wirkt aber dieses Reagens, wie das Chlor, noch auf viele andere organische Substanzen ein.

Bis jetzt ist noch keine dieser Methoden allgemein in der Praxis angenommen worden; man begnügt sich mit direkten Färbeversuchen,

---

[1]) Journal für praktische Chemie, Bd. LXXI, pag. 119. — Polytechnisches Centralblatt, 1857, pag. 1103. — Polytechnisches Notizblatt, 1857, pag. 236.

um den Werth einer Cochenillesorte abzuschätzen. Zu diesem Zweck färbt man eine, wie für die Krappversuche mordancirte Probe in einem Bade, welches 1 Gramm Cochenille enthält, oder man druckt auf Wolle eine mit einem bekannten Gewicht zerriebener Cochenille dargestellte Farbe. Man färbt oder druckt gleichzeitig mit einem mustergiltigen Färbematerial und kann aus der Vergleichung der beiden Proben die Güte des untersuchten Produktes ungefähr beurtheilen.

Diese für die Praxis sehr bequeme Methode giebt indeß keine genauen Resultate, wenn die Cochenille mit dem Farbstoff des Rothholzes vermischt ist; nach den Angaben von Persoz läßt sich indessen diese Verfälschung leicht nachweisen. Gießt man Kalkwasser in eine verdünnte Abkochung von reiner Cochenille, so wird die Flüssigkeit vollständig farblos, ist hingegen Brasilin vorhanden, so behält sie einen ziemlich intensiven Stich ins Veilchenblaue. Imprägnirt man eine Probe Kattun mit dieser Abkochung und nimmt sie alsdann durch warmes chromsaures Kalium, so erhält man bei Anwesenheit von Brasilin eine ziemlich intensive Farbe.

Bisweilen wird die Cochenille auch mit einer künstlich rothgefärbten Masse versetzt, welche in Körnchen von der Gestalt und der Farbe des Insekts geformt ist. Durch einfaches Einweichen in Wasser oder in ein zweckmäßiges Lösungsmittel, wobei die künstlichen Körner zerfallen, ist dieser Betrug leicht nachzuweisen.

Zum Drucken und Färben benutzt man folgende Präparate:

1) Gewöhnliche Cochenille.
2) Gemahlene Cochenille.
3) Verschiedene Abkochungen, die theils mit reinem, theils mit angesäuertem oder alkalischem Wasser dargestellt sind.

Anwendung der Cochenille. Die lösliche Carminsäure läßt sich ohne Mordant weder auf thierischen noch auf Pflanzenfasern fixiren.

Mit Thonerde allein gebeiztes Baumwollenzeug nimmt eine amaranthrothe oder violet rosenrothe Farbe an. Bringt man gleichzeitig noch Zinnoxyd hinzu, so geht die Nüance ins Ponceaurothe über.

Die Eisenmordants nehmen je nach ihrer Stärke in einem gewöhnlichen Cochenillebade graue, grauviolette oder graulich schwarze Farben an.

Auf Wolle erhält man mit Zinnoxydverbindungen eine schöne scharlachrothe Farbe, welcher wol kaum irgend ein anderer Farbstoff oder auf einer anderen Faser gleichkommt.

Amaranth, Roth, Bläulich-Rosa, Ponceau und Scharlach sind die Farben, welche der Fabrikant mit der gewöhnlichen Cochenille darstellt.

Die Cochenille ammoniacale giebt Amaranthfarben und wird auch bei mehreren anderen zusammengesetzten Farben verwendet.

Das Färben von mordancirtem Kattun geschieht fast auf dieselbe Weise wie das Färben mit Krapp; die Darstellung, das Aufdrucken und das Fixiren der Beizen ist vollkommen gleich.

Da die Carminsäure eine ziemlich energische Säure ist, so kann sie, in zu großer Menge auf das Gewebe gebracht, den Thonerdemordant auflösen. Hierdurch würde einerseits die Kraft der Farbe abgeschwächt und andererseits könnte sich der aufgelöste Lack an den Stellen ablagern, die weiß bleiben sollen. Um diesem Uebelstand zu begegnen, ist es in der Praxis zur Regel geworden, entweder der Farbflotte nicht auf einmal die ganze Menge der nöthigen Cochenille zuzusetzen, oder zweimal zu färben, indem man das erste Mal die Temperatur nur bis auf 40°, das zweite Mal bis zum Sieden erhöht. Der Zusatz einer gewissen Menge Galläpfel zu der Farbflotte hat auch den Zweck, dem Mordant mehr Beständigkeit zu geben und zu verhindern, daß er durch die Carminsäure weggebeizt oder aufgelöst wird. Es ist wahrscheinlich, daß bei einem Ueberschuß von Carminsäure sich ein lösliches saures carminsaures Salz bildet. Letzteres würde sich dann im weiteren Verlauf des Färbens in ein neutrales unlösliches Salz verwandeln und hierdurch die weißen Stellen, mit welcher es in Berührung gekommen wäre, verunreinigen.

Wenn die Stücke die Farbflotte verlassen, sind sie ziemlich rein und brauchen nur ausgespült und durch ein Kleiebad genommen zu werden, um den Grund vollständig weiß zu erhalten.

Die so dargestellten Farben besitzen keine große Haltbarkeit und verändern sich unter der Einwirkung von Säuren und Alkalien.

Seit der Entdeckung der Anilinfarben wird wol selten noch mordancirter Kattun mit Cochenille gefärbt; nur bei den Dampffarben auf Baumwolle, sowie zum Färben und Drucken von Seide und Wolle gelangt sie hauptsächlich noch zur Verwendung.

Dunkles Dampfrosa aus Cochenille.

1 Liter Cochenille (Abkochung von 4° B. von 250 Gramm per Liter)
2 „ Wasser
0,5 „ Rothbeize von 10°
40 Gramm Oxalsäure
1,75 Kilogramm Gummi.

Applikationsrosa.

2 Liter Cochenille-Abkochung (von 375 Gramm per Liter)
23 Gramm Traganthgummi
185 " Zinnsalzlösung. (Aus 1 Liter salpetersalzsaurem Zinn mit einer heißen und gesättigten Lösung von 500 Gramm Salmiak vermischt.)

Man druckt auch mit Cochenillelack, indem man denselben mit Albumin befestigt. Von diesem Verfahren war bereits im ersten Bande (pag. 128) die Rede.

Beim Färben von Wolle und Seide fixirt man den Farbstoff mit Alaun und Weinstein und erhält hierdurch eine Carmoisinfarbe.

Zu Scharlachroth verwendet man noch Zinnauflösung.

Die Farben, welche man aus Cochenille und Cochenille ammoniacale beim Färben von Wolle erhalten kann, sind folgende:

1) Hellgroseille. — Für 10 Kilogramm Wolle gebraucht man 1 Kilogramm Weinstein und 2 Liter Zinnlösung (8 Liter Wasser, 400 Gramm Kochsalz, 1,25 Kilogramm Zinn, man setzt nach und nach 8 Liter Salpetersäure hinzu). In dieser Lösung passirt man die Wolle 1 Stunde lang in der Siedhitze.
   Man färbt hierauf sofort für helle Farbtöne in Cochenille ammoniacale, für Mitteltöne in Cochenille ammoniacale, roher Cochenille und etwas Orseille.
2) Bläuliches Groseille. — Derselbe Mordant wie oben. Man färbt in Cochenille ammoniacale für helle und Mitteltöne.
3) Amaranthroth. — Derselbe Mordant wie oben. Man färbt mit roher Cochenille und Orseille für helle und Mittelfarben; bei den letzteren vermehrt man die Menge Orseille, die dunklen Farbentöne erhält man mit roher Cochenille, Orseille und Indigblauschwefelsäure.
4) Roth. — Geschieht auf gleiche Weise, wie eben angegeben.
5) Zinnoberroth. — Man mordancirt und färbt zu gleicher Zeit. Man mordancirt 1 Kilogramm Wolle mit 0,25 Liter Auflösung für Roth und färbt in der Siedhitze mit pulverisirter Cochenille.
6) Rosa. — Mordant für Roth, wie oben angegeben. Man färbt mit Cochenille ammoniacale.
7) Helle Amaranthfarbe. — Mordant für Roth. Man färbt in der Siedhitze mit roher Cochenille, Cochenille ammoniacale,

Orseille und mit etwas Indigblauschwefelsäure für dunklere Farben.

8) Violette Amaranthfarbe. — Dieselben Prozesse wie oben angegeben.

9) Purpur. — Beim Mordanciren verfährt man ebenso wie oben angegeben. Man färbt mit roher Cochenille in der Siedhitze.

10) Dasselbe für Hellkirschroth. — Man muß auf den Farbenton der Proben sein Hauptaugenmerk richten.

Beispiele von Dampffarben auf Wolle.

Rosa.

1) 16 Liter Abkochung von Cochenille ammoniacale (12 Pfund Cochenille ammoniacale, 4 Pfund Essigsäure, 12 Liter Wasser. Man läßt zusammen kochen).

1,5 Kilogramm Alaun
700 Gramm Oxalsäure
700 „ Weinsteinsäure
1,5 „ Zinnchlorid.
Verdickungsmittel: Senegalgummi.

2) 500 Gramm gemahlene Cochenille. Man setzt mit Wasser auf und läßt auf 9 Liter Flüssigkeit einkochen.

2,937 Kilogramm Gummi
500 Gramm Oxalsäure
600 „ Zinnchlorid von 55°.

Ponceau.

2 Liter Cochenille-Abkochung von 250 Gramm per Liter
300 Gramm Stärke
120 „ Oxalsäure
120 „ Zinnlösung (2 Pfund Salpetersäure, 4 Pfund Chlorwasserstoffsäure, 360 Gramm Zinn)
60 „ Zinnchlorid.

Anderes Ponceau.

4 Liter Cochenille-Abkochung von 500 Gramm per Liter
3 Kilogramm Gummi
350 Gramm Oxalsäure
500 „ Zinnchlorid von 55°.

Amaranthfarbe.

500 Gramm	Cochenille ammoniacale kocht man aus, dampft auf 2 Liter ein, schlägt durch ein Sieb und setzt hinzu:
600	=	Gummi
60	=	Alaun
60	=	Oxalsäure. (Bisweilen setzt man noch Zinnchlorid hinzu.)

Die Cochenille ammoniacale wird auch noch in Mischung mit andern Stoffen zur Herstellung von bestimmten Farben benutzt.

Mit Orseille, Alaun und Oxalsäure in passenden Verhältnissen gemischt, giebt sie Granatroth.

Mit Indigocarmin, Alaun und Oxalsäure erhält man ein sehr schönes Violet.

Die mittelst Cochenille, namentlich auf Baumwolle dargestellten Farben sind wenig ächt und nicht haltbar, wenn man sie mit Alkalien oder Säuren oder sauer oder alkalisch reagirenden Salzen zusammenbringt (Seife, kohlensaures Alkali, Kalk; letztere verändern die Farbe in ein bläuliches Violet).

Seide kann man nach folgendem Verfahren mit Cochenille carmoisinroth färben.

1) Man mordancirt in einem Bade, welches aus 20 Maß Wasser und 1 Pfund Zinnchlorid besteht; 2) von hier aus bringt man sie in ein klares Cochenillebad von 30° bis 40° und arbeitet sie hierin 2 bis 3 Stunden lang durch. Durch Zusatz von Cochenille ammoniacale kann man die Farbe etwas nüanciren. Bei Scharlach grundirt man vorher mit Orleans. Für Ponceau auf Seide wendet man ein Bad an, welches aus 20 Pfund Cochenille ammoniacale und dem zehnfachen Gewicht Wasser besteht. Man läßt zehn Minuten lang kochen und setzt 1 Pfund Zinnsalz, 2 Pfund Weinstein, 5 Pfund Schwefelsäure und 4 Pfund Zinnauflösung hinzu (1 Pfund Zinn, 2 Pfund Chlorwasserstoffsäure und 1 Kilogramm Salpetersäure). Man läßt 1 Stunde kochen, dekantirt nach dem Erkalten, fügt 6 Pfund Safflorcarmin hinzu und bringt die Seide in dieses Bad.

Anwendung des Kermes.

Nach Lassaigne enthält der Kermes denselben Farbstoff wie die Cochenille und kann ebenso benutzt werden wie jene, obwol sein Färbevermögen bedeutend schwächer ist und nur etwa den zwölften Theil von dem der guten Cochenille beträgt. Er wird nur zum Färben von

Wolle und Seide benutzt. Die Farbentöne sind zwar weniger schön als die aus Cochenille, aber ächter und weniger gegen Reagentien empfindlich, eine Thatsache, welche freilich nicht zu Gunsten der völligen Identität der Farbstoffe spricht.

In Tunis verwendet man den Kermes vielfach zum Färben der rothen Fez.

Die ziemlich ächte blutrothe Farbe, welche in Orleans dargestellt wurde und unter dem Name demi-graine-Scharlach (écarlate demi-graine) bekannt ist, wird aus einer Mischung von gleichen Theilen Kermes und Krapp dargestellt.

Zu Montpellier macht man einen Syrup aus dem rothen Safte der frischen Kermes. In Italien dient er zum Färben einer Flüssigkeit, welche unter dem Namen Alkermes bekannt ist.

Die wässrigen Lösungen des Kermes nehmen bei Einwirkung von Säuren eine gelbbraune Farbe an; durch Behandlung mit Alkalien wird die Farbe violet oder carmoisinroth; schwefelsaures Eisen färbt die Lösungen schwarz, Alaun blutroth, schwefelsaures Kupfer und Weinstein olivengrün, Zinnsalz und Weinstein kanehlgelb.

22. Zeugprobe. Dampfrosa aus Cochenille.

23. Zeugprobe. Dampfroth aus Cochenille.

Literatur über Cochenille. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. VI, pag. 444; Bd. VII, pag. 197; Bd. XIII, pag. 350; Bd. XVI, pag. 139; Bd. XXIII, pag. 438; Bd. XXVI, pag. 179; Bd. XXX, pag. 203; Bd. XXXVI, pag. 172; Bd. XXXIX, pag. 156; Bd. XLII, pag. 587; Bd. LII, pag. 145; Bd. LIV, pag. 455; Bd. LXII, pag. 75; Bd. LXXI, pag. 226 — 80; Bd. LXXIX, pag. 63: Bd. LXXXII, pag. 62; Bd. LXXXVII, pag 399; Bd. LXXXVIII, pag. 160; Bd. XCII, pag. 66; Bd. XCIV, pag. 220; Bd. XCV, pag. 97; Bd. XCVIII, pag. 232; Bd. C, pag. 408, 420; Bd. CVI, pag. 157; Bd. CVIII, pag. 367; Bd. CIX, pag. 319; Bd. CXI, pag. 458; Bd. CXXIV, pag. 447—477; Bd. CXLI, pag. 465; Bd. CXXXIX, pag. 399; Bd. CXLVI, pag. 157; Bd. CXLVII, pag. 320; Bd. CXLIX, pag. 157. — Polytechnisches Centralblatt, 1856, pag. 701; 1857, pag. 1103; 1859, pag. 140. — Pharmaceutisches Centralblatt, 1848, pag. 81. — Polytechnisches Notizblatt, 1857, pag. 236. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXI, pag. 236; Bd. LV, pag. 101; Bd. LXIV, pag. 1; Bd. CXLI, pag. 329. — Journal für prakt. Chemie, Bd. II, pag. 344; Bd. IX, pag. 44; Bd. X, pag. 193; Bd. LXXI, pag. 119; Bd. LXXIV, pag. 444. — Schweizerische polytechnische Zeitschrift, Bd. IX, pag. 23. — Poggendorff's Annalen für Chemie und Physik, Bd. XLII, pag. 587.

Annales de chimie, Bd. V, pag. 119; Bd. XX, pag. 386; Bd. XI, pag. 327; Bd. XXXV, pag. 11. — Annales de chimie et de physique, 2. Série, Bd. III, pag. 225; Bd. IV, pag. 49; Bd. VIII, pag. 250; Bd. XII, pag. 102; Bd. LI, pag. 194. — 3. Série, Bd. LIV, pag. 52. — Bulletins de la Société chimique,

nouvelle série, Bd. II, pag. 414. — Répertoire de chimie appliquée, Bd. III, pag. 120. — Bulletins de la Société d'encouragement, Bd. XI, pag. 30—31; Bd. X, pag. 285; Bd. XVIII, pag. 261, 297, 396; Bd. XXXI, pag. 211; Bd. XXXVIII, pag. 404; Bd. XLIV, pag. 244; Bd. L, pag. 771; Bd LII, pag. 435; Bd. LVI, pag. 295, 565; Bd. LVIII, pag. 567.

Flechtenfarbstoffe.

Mehrere Flechtenarten besitzen die eigenthümliche Eigenschaft, unter gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und dem Sauerstoff der Luft eine schön rothe, ins Violette übergehende Farbe anzunehmen.

Diese Eigenschaft, welche augenscheinlich von einem oder mehreren unmittelbaren Bestandtheilen der Pflanzen herrührt, wurde schon lange technisch ausgebeutet, ehe man eine theoretische, wissenschaftlich begründete Erklärung dafür wußte.

Im Anfang des 14. Jahrhunderts entdeckte Ferro oder Frederigo, ein Florentiner aus deutschem Geschlechte, in der Levante zufällig die Eigenschaft verschiedener Flechten, als Farbematerialien verwendet werden zu können. Hundert Jahre lang lieferte Italien ausschließlich die aus den Flechten des mittelländischen Meeres dargestellte Orseille. Später bezog man sie aus den Kanarischen und Kapverdischen Inseln. Gegenwärtig kommen die Flechten aus Madagaskar, Zanzibar, Südamerika, Lima, Guagaquil, Angola, den Kanarischen und Kapverdischen Inseln, Madeira, dem griechischen Archipel, Korsika und Sardinien. — Diese verschiedenen Roccella-Arten sind unter dem gemeinsamen Namen Kraut-Orseille bekannt.

Je nach ihrer Abstammung unterscheiden sich die Flechten durch ihr Aussehen und ihre sonstigen Eigenschaften, obwol die allgemeine Gestalt dieselbe ist. Aus einer sehr kurzen, runden Basis von wenigen Millimetern im Durchmesser entstehen mehrere cylindrische oder flache Stengel, welche sich wie die Zweige eines Baumes verästeln; jeder Zweig endet in einer feinen Spitze.


Fig. 5.

Die hauptsächlichsten Kennzeichen sind die Feinheit dieser Zweige, welche bald fadenförmig oder dicker, leicht zusammengedrückt und abgeplattet oder auch ziemlich

breit und platt sind; auch kommen Verschiedenheiten in der Farbe vor, welche vom graulichen Weiß bis in ein bräunliches Weiß übergeht. Diese Verschiedenheiten stehen oft zu ziemlich beträchtlichen Schwankungen im Farbstoffgehalt in naher Beziehung. Eine solche Flechte kann bei sonst gleichen Umständen nur halb so viel Farbstoff enthalten wie eine andere. Diese Thatsache ist den Orseillefabrikanten wol bekannt, welche unter den verschiedenen Arten diejenigen, welche bei gleichem Preise das reichste und beste Produkt liefern, recht gut auszusuchen verstehen. Wir werden späterhin sehen, wie man ziemlich schnell den ungefähren Ertrag einer Flechte abschätzen kann.

Die Flechten, welche Erd-Orseille genannt werden, wachsen auf den nackten Felsen der Pyrenäen, der Auvergne, der Alpen und Skandinavien. Sie gehören zur Gattung Variolaria.

Weiße Flechte der Pyrenäen (Variolaria dealbata), die Auvergner Flechte (Variolaria orcina) und die schwedische Flechte (Lecanora tartarea).

Ihre Form ist von der der Kraut-Orseille sehr verschieden. Es sind unregelmäßige, weiße an den Felsen anhaftende Krusten.

Aelteres Verfahren zur Fabrikation der Orseille.

Wir haben bereits gesagt, daß die Flechten nur grau gefärbt sind, und daß die schöne rothviolette Farbe erst nach einer chemischen Behandlung durch langsame Veränderung gewisser darin enthaltener Verbindungen zum Vorschein kommt. Es ist deshalb nicht zu verwundern, daß zu einer Zeit, wo die Chemie noch wenig entwickelt war, der Gedanke an eigenthümliche farbegebende Verbindungen, die unabhängig von der überwiegenden Menge holziger Theile in der Pflanze existiren, bei den damaligen Chemikern nicht auftauchte. Deshalb wurde die ganze Pflanze in Arbeit genommen.

Cocq gab im Jahre 1812 folgende Nachrichten über die Fabrikation von Orseille.

Die Flechte, aus welcher die Orseille dargestellt wird, findet sich hauptsächlich auf vulkanischen Gegenden, wo die übereinandergestürzten Gesteine nach verschiedenen Richtungen lagern; das Moos ist also im Stande, sich den zur Entwicklung passendsten Ort auszusuchen, während die Salze der Lava zu ihrem Wachsthum viel beitragen. Alle diese Flechten, welche in ihrem Aeußern einander ähnlich sehen, besitzen nicht dieselben färbenden Eigenschaften; es ist also eine Aufgabe für die Geschicklichkeit der Fabrikanten, die beste und zweckmäßigste auszuwählen.

Unter dem Namen Verbelet fassen diese zwei verschiedene Moose zusammen, nämlich den Geographicus und Sulfureus von Hoffmann; was sie mit Grise blanche und Grise noire bezeichnen, ist nur ein und dieselbe Flechte in zwei verschiedenen Zuständen, nämlich der Scruposus von Linné; barbe fin nennen sie das Lichen corallinus. — Chagrin scheint Variolaria aspergilla zu sein. Pommelée ist der wirkliche Lichen parellus von Linné. Dieser Lichen parellus ist aber nicht die Auvergner Flechte, und wird auch nicht zur Fabrikation von Orseille verwendet.

Die Flechte der Clermonter Färber, welche in Frankreich Parelle genannt wird, steht zu dem Linné'schen Parellus in keiner Beziehung und gehört nicht zu derselben Abtheilung; es ist eine Variolaria (Acharius), welche der Variolaria aspergilla oder lactea dieses Forschers analog ist.

Vergleicht man die verschiedenen auf dem Granit der harten und der porösen Lava gesammelten Proben, so erkennt man die Variolaria orcina, welche nach Werling eine prachtvoll rothe Farbe giebt. Die Variolaria asperulla erzeugt nur eine schlechte rothe Farbe. Der Lichen corallinus giebt ein röthliches Ockergelb, der Parellus von Linné ein röthliches Chamois. Die Variolaria orcina giebt eine schöne amaranthrothe Farbe. Diese Flechte, welche ausschließlich Parelle genannt wird, hat mehrere Beinamen: Varenne wächst auf dem Granit, Pucelle auf den Laven und ist das zuerst gesammelte Moos. Die Arbeiter entfernen die Flechten mittelst kleiner platter Kratzeisen; der Sack, in welchen die Pflanzen gesammelt werden, ist an der Oeffnung mit einer Eisenplatte versehen, welche gegen den Stein gelegt wird; an der andern Seite befindet sich ein halbkreisförmiger Ring von Holz. Im Winter und zur Regenzeit kann ein geschickter Arbeiter täglich 2 Kilogramm Flechten einsammeln.

Um das Produkt zu untersuchen, bringt man eine geringe Menge der Flechte in ein Glas und benetzt sie mit Ammoniak; die gute Sorte bräunt sich, während die schlechte eine gelbe oder grüne Farbe annimmt.

Man trocknet die Pflanze in einem gut gelüfteten Speicher und wendet sie im Frühjahr um, um den Eintritt der Gährung zu verhindern, und befreit sie schließlich durch Sieben von den Steinchen und dem anhaftenden Schmutze.

Um die Flechten zu präpariren, bringt man 100 Kilogramm in einen Holzbottich, welcher 2 Meter lang, 0,06 bis 0,07 Meter tief ist und sich nach unten um 0,04 Meter verjüngt; dieser Bottich wird durch einen Deckel hermetisch verschlossen. Man benetzt die Pflanzen mit

240 Liter gefaultem Urin und rührt das Ganze von drei zu drei Stunden zwei Tage und zwei Nächte lang um. Am dritten Tage setzt man 5 Kilogramm gelöschten und durchgesiebten Kalk und ¼ Pfund gestoßenen weißen Arsenik (arsenige Säure) und ¼ Pfund Alaun hinzu und rührt häufig um. Bald darauf tritt eine Gährung ein. Nach Verlauf von 48 Stunden fügt man noch 1 Kilogramm Kalk hinzu und rührt nicht mehr so häufig um. Nach acht Tagen hat sich eine lebhafte violette Farbe erzeugt, welche nach vierzehn Tagen noch schöner wird, gleichzeitig entwickelt sich ein veilchenähnlicher Geruch. Nach vier Wochen ist die Operation beendet und die Orseille wird im feuchten Zustande aufbewahrt; sie verbessert sich noch mit der Zeit, nimmt aber nach zwei Jahren an Feuer ab.

Der gefaulte Harn wirkt hier durch die große Menge kohlensaures Ammonium, welche sich aus dem Harnstoff durch Wasseraufnahme bildet, wie aus nachstehender Formel zu ersehen ist.

$$CN_2H_4O + H_2O = \left.\begin{matrix} \overset{II}{CO} \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Der gelöschte Kalk wirkt auf das kohlensaure Ammonium ein, kaustisches Ammoniak wird in Freiheit gesetzt, während der Kalk sich in kohlensaures Calcium verwandelt.

Die so dargestellte Orseille kann nach Cocq verschiedene Farben geben. Durch einfaches Kochen erhält man eine Amaranthfarbe, darauf ein dunkles Amaranthroth und schließlich ein Braun, dessen Intensität davon abhängt, wie lange der Stoff in die Auflösung eingetaucht wurde.

Einer der ersten Fortschritte, welche dieser früher rein empirisch betriebene Industriezweig der Chemie verdankte, war die Einführung von Ammoniakflüssigkeit an Stelle des widerwärtigen und ekelhaften gefaulten Harns. Dabei hat der Fabrikant noch den großen Vortheil, den Gang der Operation besser überwachen zu können, da die Einwirkung des Ammoniaks sich genauer regeln läßt und der stets mehr oder weniger störende Einfluß des Kalkes wegfällt. Die so dargestellte Orseille kommt unter dem Namen gereinigte Orseille, violette Orseille (Orseille d'herbe) in den Handel.

Der Persio oder Persiko oder Cud-bear (cubear) ist eine gereinigte Orseille in mehr oder weniger weicher Teigform.

Da der Farbstoff der Orseille in Wasser löslich ist, so hat man Versuche angestellt, ihn von den Holztheilen der Flechten abzuscheiden, indem man die gereinigte Orseille mit Wasser auslaugte und die Flüssigkeit mehr oder weniger konzentrirte. Dieses Verfahren erinnert

an die Methode zur Darstellung der Extrakte von Farbhölzern. Der einzige Unterschied, welcher hierbei herrscht, ist der, daß in letzteren der Farbstoff schon fertig enthalten ist, während er bei den Flechten erst durch chemische Prozesse gebildet oder wenigstens die in denselben enthaltenen Stoffe in einen farbfähigen Zustand übergeführt werden müssen. Auf diese Weise erhält man Orseille-Extrakte, Orseille-Carmin u. s. w.

Die farbegebende Substanz ist in den Flechten nicht gleichförmig vertheilt, sondern an der Oberfläche in Gestalt eines grauen Pulvers abgelagert, welches wenigstens zum größten Theil durch mechanische Prozesse losgelöst werden kann.

Diese Beobachtung hat Frezon Gelegenheit gegeben, ein interessantes Fabrikationsverfahren anzugeben. Die Flechten werden mit Wasser angerührt und auf Kornsieben schwach gerieben, wodurch sich ein weißes, stärkemehlartiges Pulver abscheidet, welches fast den ganzen Farbstoffgehalt der Flechten ausmacht. Dieses Pulver wird mit Ammoniak angesetzt, und man erhält so eine unvergleichlich reinere und schönere Farbe, als wenn man die ganzen Pflanzen mit den Holztheilen der Mazeration mit Ammoniak unterwirft.

Alle bemerkenswerthe Fortschritte verdankt die Orseilleindustrie der Chemie und einer genaueren und wissenschaftlichen Untersuchung der einzelnen Bestandtheile der Flechten. Wir wollen deshalb, bevor wir in unserer Darstellung fortfahren, erst die in chemischer Beziehung erlangten Resultate genauer betrachten.

Chemische Untersuchung der Bestandtheile und der Farbstoffe der Flechten.

Im Jahre 1849 gelang es zuerst Robiquet, aus der Variolaria dealbata eine farblose krystallisirende Substanz von süßem abstringirenden Geschmack darzustellen, welche er Orcin nannte. Außerdem erkannte er, daß das Orcin unter dem Einfluß von Luft und Ammoniak Stickstoff und Sauerstoff absorbirt und sich in eine violette Substanz verwandelt.

Die Zusammensetzung des Orcins und des Orceïns, welches letztere sich aus dem ersteren bildet, sowie der Verlauf der Reaktion wurde zuerst durch die Untersuchungen von Dumas vollständig und mit Sicherheit festgestellt.

Kane suchte nachzuweisen, daß das Orceïn von Dumas nicht der einzige Farbstoff ist, welcher durch Umwandlung des Orcins entsteht. Es war dies übrigens schon von Dumas in seiner Arbeit ausgesprochen.

Den Untersuchungen von Heeren, Schunck, Stenhouse, Rochleder, Hesse, de Luynes, Menschukin, Grimaux und anderen Chemikern verdankt man die Entdeckung und nähere Kenntniß einer Anzahl Säuren, welche sich in den Flechten vorfinden und unter verschiedenen Umständen sich in Orcin und andere Körper spalten, die für die Industrie von geringerem Interesse sind.

Hieraus ergiebt sich also, daß die Anwesenheit von vollständig fertig gebildetem Orcin in den Flechten nur Ausnahme und nicht Regel ist, daß sich dasselbe vielmehr erst im weiteren Verlauf der Operationen bildet und sich dann seinerseits in andere Produkte verwandelt.

In manchen Punkten leidet die chemische Untersuchung dieser ursprünglichen Säuren noch an Dunkelheit. Es ist indeß gelungen, sie durch rationelle Formeln in einen ziemlichen Zusammenhang zu bringen.

Diese Säuren sind:

1) Erythrinsäure oder Erythrin $C_{20}H_{22}O_{10}$. Durch Spaltung entstehen hieraus die beiden Verbindungen: a) Pikroerythrin, Erythrinbitter $C_{12}H_{16}O_6$; b) Orsellinsäure $C_8H_8O_4$.

Das Pikroerythrin selbst spaltet sich in: a) Erythroglucin (Erythrit, Erythromannit) $C_4H_{10}O_4$ und in b) Orsellinsäure.

Die Orsellinsäure zerlegt sich in Kohlensäureanhydrid CO_2 und in Orcin $C_7H_8O_2$.

2) Lekanorsäure, Lekanorin, Alpha-Orsellsäure, Diorsellinsäure $C_{16}H_{14}O_7$.

Sie zerlegt sich in Orsellinsäure $C_8H_8O_4$, ohne Erzeugung von Erythromannit oder Pikroerythrin.

3) Betaerythrin oder Betaerythrinsäure $C_{21}H_{24}O_{10}$, ein höheres Homologes des Erythrins, liefert als Zersetzungsprodukte: a) Orsellinsäure; b) Betapikroerythrin $C_{13}H_{16}O_6$; letzteres unterscheidet sich von dem Homologen des Pikroerythrins $C_{13}H_{18}O_7$ durch einen Mindergehalt von H_2O. Es spaltet sich in Erythromannit und in eine Mischung von Kohlensäure und Betaorcin $C_8H_{10}O_2$, welche durch ihre Vereinigung Betaorsellsäure d. h. ein höheres Homologes der Orsellinsäure bilden würde.

Das Betaorcin selbst ist dem Orcin homolog.

4) Evernsäure, $C_{17}H_{16}O_7$, ein höheres Homologes der Lekanor- oder Diorsellinsäure, spaltet sich in Orsellinsäure und Evernin- oder Betaorsellinsäure, ein Homologes der ersteren $C_9H_{10}O_4$.

5) Die beiden isomeren Usninsäuren (Alpha- und Betausninsäure), Homologe der Evernsäure, $C_{18}H_{18}O_7$. Man könnte sie Dibetaorsellsäure nennen. Da es ein Betaorcin giebt, so kann man annehmen, daß man im Stande ist, dieselbe in Betaorsell- oder Everninsäure zu zerlegen.

6) Roccellsäure, Rocellin $C_{17}H_{32}O_4$.

7) Roccellinin $C_{18}H_{16}O_7$.

8) Parellin oder Parellsäure $C_9H_6O_4$.

Die Existenz dieser beiden letzten Körper ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Erythrinsäure oder Erythrin, $C_{20}H_{22}O_{10}$ — wurde von Heeren entdeckt und von Schunck, Stenhouse, Hesse und de Luynes genauer untersucht. Sie ist in der Mehrzahl der Orseilleflechten und namentlich in der **Roccella tinctoria, fuciformis** und **Montagnei** enthalten.

Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich in 240 Theilen kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung als ein krystallinisches Pulver wieder aus. Sie löst sich in Aether, leichter in Alkohol, namentlich in kochendem, aus welchem sie in stern- oder kugelförmig gruppirten seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, welche bei 137° schmelzen und wieder krystallinisch erstarren.

Die alkoholische Lösung des Erythrins verändert das blaue und rothe Lackmuspigment nicht, reagirt also neutral; es ist farb-, geruch- und geschmacklos nnd nicht flüchtig, löst sich in kalter konzentrirter Schwefelsäure auf, ohne daß es verkohlt wird und wird von Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt. In Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure löst sich die Erythrinsäure beim Kochen auf.

Alkalien, kohlensaure Alkalien, Calcium- und Bariumhydroxyd lösen das Erythrin mit Leichtigkeit auf. Säuren fällen dasselbe ohne Veränderung als eine ziemlich voluminöse weiße Gallerte wieder aus. Die Fällung tritt jedoch dann nicht mehr ein, wenn man die Lösung gekocht oder längere Zeit aufbewahrt hat. In diesem Falle erleidet die Erythrinsäure Veränderungen, von welchen wir gleich genauer sprechen wollen.

Die ammoniakalische Lösung röthet sich nach und nach an der Luft; Eisenchlorid färbt die Lösungen purpurviolet. Um diesen Versuch anzustellen, setzt man einige Tropfen Eisenchlorid zu einer alkoholischen Lösung des Erythrins.

Eine Lösung von erythrinsaurem Magnesium wird durch neutrales essigsaures Blei gefällt, Erythrin allein wird aus einer alkoholischen

nicht durch das neutrale, wol aber durch das basisch essigsaure Blei gefällt.

Kocht man Erythrinsäure längere Zeit mit Wasser, so nimmt dieselbe die Elemente des letzteren auf, und es entsteht eine neue Verbindung, das Pikroerythrin; gleichzeitig bildet sich Kohlensäureanhydrid und Orcin.

Die hierbei stattfindende Reaktion wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{C_{20}H_{22}O_{10}}_{\text{Erythrin}} + H_2O = \underbrace{C_{12}H_{16}O_7}_{\text{Pikroerythrin}} + CO_2 + \underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin}}$$

Diese Reaktion zerfällt in zwei Phasen. In der ersten bildet sich Pikroerythrin und Orsellinsäure, in der zweiten spaltet sich die Orsellinsäure in Kohlensäureanhydrid und in Orcin:

$$\underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Orsellinsäure}} = \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure-anhydrid}} + \underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin}}$$

Ersetzt man das Wasser durch Alkohol oder Holzgeist, so erhält man Aethyl- oder Methylverbindungen der Orsellinsäure, welche fest sind und in Nadeln oder Blättchen krystallisiren:

$$\underbrace{C_{20}H_{22}O_{10}}_{\text{Erythrin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_{12}H_{16}O_7}_{\text{Pikroerythrin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_7O_3\\(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O}_{\text{Orsellinsäure-Aethyläther}}$$

Alkalien und Kalk begünstigen namentlich beim Kochen die Umwandlung des Erythrins.

Darstellung. — Schunck laugt die Orseilleflechten mit kochendem Wasser aus; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Erythrin als ein krystallinisches Pulver aus, welches man durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhält. Ein Theil der Verbindung zersetzt sich während des Kochens und giebt, wie oben angeführt, Orcin und Pikroerythrin.

Es ist hiernach vortheilhafter, die Flechten in der Kälte mit Kalkmilch zu behandeln. Durch die kalkhaltige gelbe Flüssigkeit wird rasch ein Strom von Kohlensäure geleitet, wodurch gleichzeitig kohlensaures Calcium und Erythrin niedergeschlagen wird. Der Niederschlag wird mit warmem Alkohol ausgezogen, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und zu der noch warmen Flüssigkeit soviel Wasser gegeben, daß eine

dauernde Trübung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich das Erythrin im krystallinischen Zustande aus. [1] — Die kalkhaltige Flüssigkeit kann auch durch Chlorwasserstoffsäure gefällt werden.

Laugt man die Flechten mit ammoniakhaltigem Wasser aus, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche Erythrin und Roccellsäure, eine Art Fettsubstanz enthält, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Ammoniak löslich ist. Die Trennung dieser beiden Körper geschieht dadurch, daß man mit Chlorwasserstoffsäure fällt und das Erythrin in kochendem Wasser auflöst, oder auch indem man Chlorcalcium zu der ammoniakhaltigen Flüssigkeit hinzusetzt. Die Roccellsäure scheidet sich alsdann in Verbindung mit Calcium als unlösliches roccelsaures Calcium aus. Da das Ammoniak gleichzeitig eine braune Substanz auflöst, so erfolgt die Reinigung des Erythrins nicht so leicht, als wenn man Kalk anwendet.

Setzt man Brom zu Erythrin, welches mit wasserhaltigem Aether übergossen ist, so erhält man eine in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Bromverbindung, welche sich in kleinen kugligen krystallinischen Massen aus dieser Lösung abscheidet, das Quadribromerythrin.

Pikroerythrin (Amarythrin) $C_{12}H_{16}O_7$. — Es ist ein weißer farbloser, in kaltem Wasser wenig löslicher, in kochendem Wasser sehr leicht und auch in Alkohol und Aether löslicher Körper. Beim Konzentriren der wässrigen Lösungen scheidet es sich in farblosen, sternförmig gruppirten Krystallnadeln ab, die einen sehr bittern Geschmack besitzen. Bei 158° schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es besitzt eine schwach saure Reaktion.

Brom wirkt bei Gegenwart von Aether auf das Pikroerythrin ein und bildet eine gelbliche harzartige Bromverbindung, das Bibrompikroerythrin, welches sich in Alkohol und Aether leicht löst, in kochendem Wasser aber nur wenig löslich ist und brennend pfefferartig schmeckt.

Erhitzt man das Erythrinbitter in einer Glasröhre, so erhält man ein Sublimat von Orcin. Es löst sich in kalten Alkalien, seine Lösung in Ammoniak röthet sich schnell an der Luft.

Durch basisch essigsaures Blei wird es gefällt, nicht durch das neutrale Salz. Der Niederschlag enthält 68,94 Prozent Bleioxyd.

Eisenchlorid färbt die Lösung purpurviolett.

Salpetersaures Silber wird reduzirt, wenn gleichzeitig Ammoniak vorhanden ist.

---

[1] Hesse, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CVII, pag. 297.



Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser wird es nicht verändert; erhitzt man es jedoch mit einem Ueberschuß von Calcium- oder Bariumhydroxyd, so erhält man Orcin, Erythroglucin und kohlensaures Calcium resp. Barium. Diese Reaktion, welche die interessanteste des Pikroerythrins ist, erfolgt nach de Luynes weit schneller, wenn man die Operation in einem zugeschmolzenen Rohre bei 150° ausführt.

Man kann annehmen, daß sich anfänglich Erythroglucin und Orsellinsäure bilden:

$$\underbrace{C_{12}H_{16}O_7}_{\text{Pikroerythrin}} + H_2O = \underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_4H_{10}O_4}_{\text{Erythroglucin}}$$

Die Orsellinsäure zerfällt alsdann sofort in Kohlensäureanhydrid und Orcin:

$$\underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Orsellinsäure}} = CO_2 + \underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin}}$$

Darstellung. — Man erhält das Pikroerythrin durch Kochen von Erythrin mit Wasser, worin es sich nach und nach auflöst. Die konzentrirte Flüssigkeit liefert eine braune klebrige Masse, welche allmälig krystallinisch wird. Durch Behandlung mit Wasser wird Orcin aufgelöst, während das Pikroerythrin als Rückstand zurückbleibt. Man kann das Wasser auch durch Alkohol ersetzen. Stenhouse schreibt vor, man solle die Erythrinsäure vor dem Kochen mit Wasser mit Kalk neutralisiren, weil hierdurch die Umwandlung bedeutend schneller vor sich geht.

Erythroglucin (Erythromannit, Pseudoorcin, Erythrit) $C_4H_{10}O_4$. — Bisher haben wir zwischen dem Erythrin und den verschiedenen daraus entstehenden Derivaten (Pikroerythrin, Orsellinsäure, Orcin) nur rein empirische Beziehungen beobachtet. Die Erforschung des Erythrins erlaubt uns, näher auf ihre molekulare Zusammensetzung einzugehen und ihre gegenseitigen Beziehungen darzulegen.

Nach den neueren Untersuchungen von Hesse und de Luynes verhält sich der Erythromannit wie ein vieratomiger Alkohol:

$$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_4H_6}\\ H_4\end{matrix}\right\} O_4$$

von welchem die vorhergehenden Verbindungen (Erythrin und Pikroerythrin) die Orsellinsäureäther sind.

Die Orsellinsäure selbst ist dreiatomig; ihre rationelle Formel ist nach E. Grimaux:

$$\left.\begin{array}{r}(C_6 \overset{III}{H_5} O) \\ H_3\end{array}\right\} O_3$$

Nach Hesse ist die Orsellinsäure zweiwerthig und muß geschrieben werden:

$$\left.\begin{array}{r}(C_6 \overset{II}{H_6} O_2) \\ H_2\end{array}\right\} O_2$$

Legt man die erste Formel zu Grunde, so ist die Formel des Erythrins folgende:

$$\left.\begin{array}{r}\overset{IV}{C_4 H_6} \\ (C_6 \overset{III}{H_5} O)_2 \\ H_6\end{array}\right\} O_6$$

und die Formel des Pikroerythrins:

$$\left.\begin{array}{r}\overset{IV}{C_4 H_6} \\ (C_8 \overset{III}{H_5} O) \\ H_5\end{array}\right\} O_6$$

Nimmt man die zweite Ansicht als die richtige an, so ändert sich die Formel für das Erythrin in:

$$\left.\begin{array}{r}\overset{IV}{C_4 H_6} \\ (C_8 \overset{II}{H_6} O_2)_2 \\ H_4\end{array}\right\} O_6$$

und die Formel des Pikroerythrins wird:

$$\left.\begin{array}{r}\overset{IV}{C_4 H_6} \\ (C_6 \overset{II}{H_6} O_2) \\ H_4\end{array}\right\} O_5$$

De Luynes hat ein sehr gutes Verfahren angegeben, um Erythrin gleichzeitig mit Orcin darzustellen. Die südamerikanischen (Lima-) Flechten werden mit Kalkmilch ausgelaugt, und die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Das so erhaltene Erythrin wird ausgewaschen und in einem verschlossenen eisernen Gefäße mit einer zur völligen Zersetzung nicht hinreichenden Menge Kalkmilch 2 Stunden lang auf 150° erhitzt. Man filtrirt alsdann

das gebildete kohlensaure Calcium ab und dampft das Filtrat etwas ein, wobei sich das Orcin alsdann beim Erkalten in schönen Krystallen abscheidet. Beim Verdunsten der Mutterlaugen bleibt ein krystallinischer Rückstand zurück, welcher Erythromannit und Orcin enthält. Letzteres wird mittelst Aether extrahirt und der Erythromannit durch Auflösen und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Man kann auch das kalkhaltige Extrakt einige Stunden lang kochen lassen, die Flüssigkeit konzentriren, den Kalk durch einen Strom von Kohlensäure niederschlagen, zur Trockne eindampfen und den Rückstand mit Aether behandeln, um das Orcin zu entfernen.

Eigenschaften. — Es krystallisirt in großen farblosen diamantglänzenden Krystallen, welche dem tetragonalen (rhombischen) Krystallsystem angehören, besitzt einen schwach süßen Geschmack und übt auf die Reagenspapiere keine Wirkung aus. In Wasser ist es sehr leicht löslich, wenig in Alkohol, fast gar nicht in Aether; es wird weder von Ammoniak noch von Chlorkalk gefärbt und weder von neutralem essigsauren Blei noch von dem basischen Salz gefällt. Es schmilzt leicht und zeigt in hohem Grade die Eigenthümlichkeit der Ueberschmelzung. Der Erythromannit besitzt keine färbenden Eigenschaften wie die Roccellsäureverbindungen. Letztere rühren von der Orsellinsäure her, deren Radikal in der Erythrinsäure enthalten ist.

Mit Salpetersäure liefert der Erythromannit eine sehr heftig und sehr leicht explodirende Nitroverbindung.

Kaliumhydroxyd zersetzt den Erythrit; unter Entwicklung von Wasserstoff bildet sich Essigsäure:

$$\underbrace{C_4H_{10}O_4}_{\text{Erythrit}} = 2\underbrace{(C_2H_4O_2)}_{\text{Essigsäure}} + H_2$$

Beim Erhitzen von Erythrit mit Kaliumhydroxyd auf 240° entsteht ebenfalls Oxalsäure unter Freiwerden von Wasserstoff. Behandelt man Erythroglucin bei 60° mit 20 bis 30 Theilen konzentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine gepaarte Säure, die Erythroglucinschwefelsäure ($C_8H_{14}S_3O_{14} + 6H_2O$):

$$\left.\begin{matrix} (\overset{II}{S}O_2)_3 \\ (C_4\overset{IV}{H_6})_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_8$$

Die wässrige Lösung oxydirt sehr schnell an der Luft oder in Berührung mit Platinschwarz.

Erhitzt man trocknen und geschmolzenen Erythromannit mit dem zwölffachen Gewicht Jodwasserstoffsäure von 1,99 spez. Gew., so erhält man bei der Destillation jodwasserstoffsaures Butylen C_4H_8, HJ; der Erythrit verliert also bei dieser Reaktion H_2O und O_3. Man kann sich den Vorgang hierbei folgendermaßen vorstellen:

$$C_4 H_{10} O_4 + 7 H J = 4 (H_2O) + C_4 H_9 J + 3 J_2.$$

Berthelot hat außerdem noch gefunden, daß sich der Erythrit wie die Alkohole unter Wasseraustritt direkt mit den Säuren verbindet. Es entstehen hierdurch zusammengesetzte Aether.

Orsellinsäure:

$$C_8 H_8 O_4 = \left.\begin{matrix} C_8 \overset{III}{H_5} O \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_8 \overset{II}{H_6} O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Da das Orcin zweiatomig ist und sich von der Orsellinsäure nur durch einen Mindergehalt von CO_2 unterscheidet, so ergiebt sich, daß letztere dreiatomig ist, wie Grimaux angegeben hat.

Man stellt die Orsellinsäure am besten durch Kochen des lekanorsauren Calciums oder Bariums mit Wasser dar. Das Kochen darf indeß nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sich sonst kohlensaures Calcium oder Barium und Orcin bilden. — Man fällt die Orsellinsäure mit Chlorwasserstoffsäure und zieht den gelatinösen Niederschlag mit kochendem Alkohol oder Wasser aus; beim Verdunsten des Auszugs erhält man farblose Prismen.

Die Orsellinsäure ist löslicher in Wasser als die Diorsellinsäure oder Lekanorsäure und bildet mit Kalk und Baryt ebenfalls lösliche neutrale Salze; auch in Alkohol und Aether ist sie löslich, sie besitzt einen sauren und bittern Geschmack und röthet das blaue Lackmuspapier. Sie schmilzt bei 176° und zerlegt sich bei dieser Temperatur unter heftigem Schäumen in Orcin und Kohlensäure. Dieselbe Reaktion tritt bei länger fortgesetztem Kochen ein. Chlorkalk färbt sie vorübergehend rothviolet; bei Luftzutritt nimmt eine Lösung in kaustischem Ammoniak eine rothe Farbe an. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich in Wasser und spalten sich leicht, namentlich bei einem Ueberschuß von freier Base, in das kohlensaure Salz und in Orcin.

Das orsellinsaure Barium $\left.\begin{matrix} (C_8 H_5 O)_2 \\ H_4 \\ \overset{II}{Ba} \end{matrix}\right\} O_6$ krystallisirt in vierseitigen Prismen.

Der Orsellinsäure-Methyläther $\left.\begin{matrix} C_8H_5O \\ H_2(CH_3) \end{matrix}\right\} O_3$ wird dargestellt durch Kochen von Lekanorsäure oder Erythrin mit Holzgeist.

Er ist ohne Zersetzung flüchtig, in Alkohol und kochendem Wasser löslich und scheidet sich aus den Lösungen in seidenglänzenden, nadelförmigen Krystallen aus.

Der Orsellinsäure-Aethyläther oder das Pseudoerythrin bildet sich durch Kochen von Lekanorsäure oder Erythrin mit Alkohol oder durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf eine alkoholische Lösung von Lekanorsäure. Dieser Aether ist in Wasser sehr wenig löslich, schmilzt bei 132°, erstarrt bei 127,5° krystallinisch und krystallisirt in schönen farblosen Nadeln, welche in heißen Säuren und kaustischer Natronlauge löslich sind. Mit Chlor oder Brom behandelt, bildet sich Bichlororsellinsäure- oder Bibromorsellinsäure-Aethyläther.

Brom wirkt auf Orsellinsäure ohne Gasentwicklung ein und dabei entsteht neben einer harzigen Substanz Tribromorcin.

Lekanorsäure, Diorsellinsäure, Lekanorin, Alphaorsellsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_8H_5O \\ C_8H_5O \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5$$

Diese Säure wurde von Schunck aus den Flechten, welche zur Gattung Lecanora und Variolaria gehören, von Rochleder und Held aus der Evernia prunastri und von Stenhouse aus der Roccella tinctoria dargestellt.

Man kann auf folgende Weise verfahren: Die pulverisirten Flechten werden mit Aether ausgelaugt. Die ätherische Lösung wird zur Trockne verdampft und der mit Aether und Wasser ausgezogene Rückstand aufgelöst und aus Alkohol umkrystallisirt. Oder: man behandelt man die Flechten mit Kalkmilch oder weingeistigem Ammoniak, filtrirt ab und fällt mit Chlorwasserstoffsäure. Man läßt den weißen Brei abtropfen, wäscht ihn gut aus und krystallisirt ihn nach dem Trocknen aus heißem Alkohol um.

Die Säure krystallisirt in weißen Nadeln, ist in kaltem Alkohol und Wasser wenig löslich, leichter dagegen in Aether, Essigsäure und kochendem Alkohol. 1 Theil Säure erfordert 2500 Theile kochendes Wasser, 150 Theile Alkohol von 15°, 5,15 Theile kochenden Alkohol und 80 Theile Aether.

Durch Chlorkalk färbt sich die Säure erst tief roth, dann gelb; Eisenchlorid bringt in einer alkoholische Lösung eine Purpurfarbe hervor.

Läßt man eine Auflösung von Lekanorsäure in Ammoniak an der Luft stehen, so färbt sie sich nach und nach rothviolet und Säuren fällen daraus eine ebenso gefärbte Verbindung.

Kocht man das Lekanorin mit einem Ueberschuß von Kalk oder Baryt, so verwandelt es sich zuerst in das entsprechende Orsellinsäuresalz, und letzteres zerlegt sich darauf in Kohlensäure und in Orcin:

$$C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2\,C_8H_8O_4$$
$$C_8H_8O_4 = C_7H_8O_2 + 2\,CO_2.$$

Orcin, Alpha-Orcin. — Das Orcin, zuerst von Robiquet dargestellt, ist das Chromogen der Flechten; es ist wenigstens unter den beiden Endprodukten, welche bei der Spaltung der im Vorstehenden beschriebenen Säuren entstehen, das einzige, welches die Fähigkeit besitzt, sich in einen Farbstoff zu verwandeln. Es ist noch nicht bewiesen und nach den in der Praxis gewonnenen Erfahrungen nicht einmal wahrscheinlich, daß der Farbstoff, welcher durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und Ammoniak auf das Orcin sich bildet, derselbe ist, wie der, welcher sich durch Oxydation der Ammoniumsalze der chromogenen Säuren bildet (Erythrin, Lekanorsäure, Orsellinsäure, Pikroerythrin). Wir werden auch im weitern Verlauf sehen, daß sich bei der Fabrikation von Orseille nach dem gewöhnlichen Verfahren mehrere Farbstoffe bilden, welche in ihrer Farbe von einander verschieden sind.

Reines Orcin krystallisirt in farblosen Prismen, die zum monoklinischen Systeme gehören.[1]) Es löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, und auch in Aether ist es löslich. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man Krystalle mit 1 Molekül Wasser; die Krystalle aus einer ätherischen Lösung sind wasserfrei. Der Geschmack des Orcins ist unangenehm süßlich, ekelerregend.

Das wasserhaltige Orcin schmilzt bei 100° und verliert sein Krystallisationswasser; das wasserfreie destillirt bei ungefähr 290° unverändert als wasserhelle Flüssigkeit. Erhitzt man es vorsichtig in flachen Gefäßen, so läßt es sich ohne Zersetzung in Nadeln sublimiren.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_7H_8O_2 + H_2O.$$

Das Krystallisationswasser geht bei 100° oder im luftleeren Raume fort.

[1]) Laurent und Gerhardt, Annales de chimie et de physique, Bd. XXIV, pag. 317. — Journal für praktische Chemie, Bd. XLV, pag. 304. — Miller, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXVIII, pag. 99.

Obwol das Orcin keine Reaktion auf Lackmuspapier ausübt, verhält es sich doch in gewissen Fällen wie eine Säure; so zersetzt es beim Schmelzen kohlensaure Alkalien und scheidet aus kieselsauren Alkalien die Kieselsäure ab. Andererseits hat es aber die bemerkenswerthe Eigenschaft, einige Salze der Alkaloidbasen, namentlich die Chininsalze zu fällen; der Niederschlag ist eine Verbindung von Chinin mit Orcin. Die Lösungen des Orcins werden durch Quecksilberchlorid, essigsaures Blei, schwefelsaures Kupfer, Tannin und Leim nicht, wol aber durch basisch essigsaures Blei mit weißer Farbe und durch Eisenchlorid mit dunkelrother Farbe gefällt.

Der Bleiniederschlag entspricht der Formel:

$$C_7 H_8 \overset{II}{Pb} O_2 + PbO$$

Goldchlorid und salpetersaures Silber, mit Ammoniak versetzt, werden gefällt; beim Kochen scheidet sich das Metall ab.

Behandelt man Orcin mit einer Mischung von chlorsaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure, so erhält man ein Chlorsubstitutionsprodukt: das Trichlororcin $C_7 H_5 Cl_3 O_2$. Das Trichlororcin löst sich in Alkalien, kochendem Wasser und Alkohol auf, woraus es in farblosen Nadeln krystallisirt; sein Schmelzpunkt liegt bei 59°.

Brom giebt mit Orcin das Tribromorcin $C_7 H_5 Br_3 O_2$, welches in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, die schmelzbar und in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind.

Trägt man Orcin in rauchende und abgekühlte Salpetersäure ein, so löst es sich unter Entwicklung rother Dämpfe auf. Wasser fällt aus der Lösung eine rothe Substanz, welche in Alkalien löslich ist.

Bringt man Orcin unter eine Glocke, unter welcher sich ein Gefäß mit Salpetersäure von 40° befindet, so werden die Krystalle zuerst braun und nehmen darauf eine rothe Farbe an. Die völlige Umwandlung der Krystalle erfolgt erst nach Verlauf einiger Tage.

Dieser Farbstoff ist vom Orceïn verschieden. Er löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und färbt Seide und Wolle ohne Mordant roth, durch Ammoniak wird die Farbe vorübergehend, durch Kalium- und Natriumhydroxyd dauernd violet. Durch Säuren wird die ursprüngliche Farbe wiederhergestellt. [1])

---

[1]) De Luynes, Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. LVI, pag. 715. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXXX, pag. 31. — Journal für prakt. Chemie, Bd. XCII, pag. 249. — Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, 1863, pag. 562.

Löst man Orcin in viel konzentrirter Schwefelsäure auf und erhitzt die Flüssigkeit auf 60° bis 80°, so schwärzt sie sich. Fügt man nach dem Erkalten Wasser hinzu, sättigt mit kohlensaurem Blei und dampft das Filtrat im Wasserbade schnell ab, so gesteht die Flüssigkeit bei hinlänglicher Konzentration zu einer krystallinischen Masse. Das in derselben enthaltene Orcin zieht man mit Aether aus, löst den Rückstand in kochendem Wasser auf, versetzt mit kohlensaurem Blei und filtrirt vom Niederschlage ab; man erhält alsdann bei ruhigem Stehen bräunliche, stark perlmutterglänzende rektanguläre Krystallblättchen von basischem bisulforcinsauren Blei:

$$(C_7 H_6 \overset{II}{Pb} S_2 O_8 + PbO)_2 + 5 H_2O$$

In den Mutterlaugen ist noch ein anderes Salz enthalten, welches in mikroskopischen Prismen krystallisirt und wahrscheinlich enthält:

$$(2 C_7 H_6 \overset{II}{Pb} S_2 O_8 + PbO) + 4 H_2O$$

In Berührung mit der Luft röthet sich das Orcin allmälig, namentlich im direkten Sonnenlicht. Chlorkalk färbt es dunkelviolet, dann braun und zuletzt gelb.

Behandelt man Orcin mit ätzenden Alkalien, so absorbirt es schnell Sauerstoff und nimmt eine rothe oder braune Farbe an. Setzt man es Ammoniakdämpfen aus, so wird es dunkelbraun und verwandelt sich in Orceïn. Chromsaures Kalium allein oder mit Zusatz von Schwefelsäure verwandelt es in eine braune Substanz.

Bei längerer Einwirkung von heißer Salpetersäure verwandelt es sich in Oxalsäure.[1])

Darstellung. — Robiquet hat das Orcin zuerst dargestellt, indem er die getrocknete Variolaria dealbata mit kochendem Alkohol auszog. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten Krystalle aus; die abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt; aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten Krystalle von Orcin ab.

Schunck läßt längere Zeit lekanorsaures Barium in wässriger Lösung kochen; es scheidet sich kohlensaures Barium ab, während Orcin in Lösung bleibt. Man reinigt die noch unreine Substanz durch mehrmaliges Umkrystallisiren.

---

[1]) Ueber Methyl-, Aethyl- und Amylderivate des Orcins s. Journal für praktische Chemie, Bd. CIII, pag. 447 (1868).



Stenhouse mazerirt den kalkhaltigen Auszug der Flechten (Roccella) einige Stunden lang, fällt den Kalk durch Kohlensäure, dampft zur Trockne ab und laugt den Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol aus. Die sich ausscheidenden Krystalle werden in wasserfreiem Aether aufgelöst.

Von allen Darstellungsmethoden des Orcins scheint die von de Luynes veröffentlichte die praktischste zu sein; es ist davon schon oben bei dem Erythrit die Rede gewesen.

Roccellinin.

Diese Verbindung ist von Stenhouse aus der Roccella tinctoria vom Kap der guten Hoffnung dargestellt worden.

Die Flechte wird mit Kalkmilch in der Kälte behandelt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und der weiße Brei nach dem Abtropfen ausgewaschen und mit Alkohol gekocht. Es bildet sich Orsellinsäure-Aethyläther, welcher in kochendem Wasser löslich ist, während das unveränderte Roccellinin diesem Lösungsmittel widersteht und so isolirt werden kann.

In Alkalien und Ammoniak ist es löslich; diese Lösungen färben sich aber an der Luft nicht.

In kaltem Aether und Alkohol löst es schwierig sich auf, aus kochenden alkoholischen Lösungen krystallisirt es in seidenglänzenden Nadeln. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist nach Stenhouse

$$C_{18} H_{16} O_7 .$$

Parellin oder Parellsäure.

Nach Schunck findet man das Parellin bisweilen neben der Lekanorsäure in der Lecanora Parella. Die Flechten werden mit heißem Alkohol ausgezogen, die Flüssigkeit einige Zeit gekocht, zur Trockne verdampft und mit kochendem Wasser ausgelaugt, um den Orsellinsäure-Aethyläther zu entfernen. Der Rückstand wird mit kochendem Alkohol extrahirt, aus welcher Lösung die Parellsäure in feinen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen, stark glänzenden Nadeln krystallisirt. Diese Verbindung scheint in Berührung mit Ammoniak und Luft nicht die rothen und violetten Farben der Orseille zu geben. Schunck stellt für dieselbe die Formel auf:

$$C_9 H_6 O_4$$

Farbstoffe der Orseille.

Obwol man mit völliger Gewißheit annehmen kann, daß mehrere Farbstoffe in der fertigen Orseille existiren, so ist dennoch nur ein einziger mit größerer Genauigkeit untersucht worden, nämlich das Orceïn, welches sich nach den Arbeiten von Robiquet und Dumas auf Kosten des Orcins bildet.

Zu seiner Erzeugung sind zwei Bedingungen erforderlich: Anwesenheit von Luft oder vielmehr Sauerstoff und Mitwirkung von Ammoniak; eine Temperatur von 30° bis 50° ist dabei besonders günstig. Die Umwandlung des Orcins in Orceïn geschieht, indem man den krystallisirten Körper oder eine wässrige Lösung, welche 10 bis 20 Prozent Orcin enthält, Ammoniakdämpfen aussetzt. Zeit ist ein wesentlicher Faktor bei dem Prozeß.

Aus den Analysen des Orceïns von Dumas läßt sich die Formel

$$C_7H_7NO_3$$

berechnen. Die Bildung dieses Körpers kann man sich also nach folgender Gleichung vorstellen:

$$\underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin}} + NH_3 + O_2 = \underbrace{C_7H_7NO_3}_{\text{Orceïn}} + H_2O$$

Das trockne Orceïn ist ein braunes, leichtes unkrystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser wenig mit rother Farbe löslich ist und aus diesen Lösungen durch neutrale Alkalisalze gefällt wird. In Aether löst es sich nicht, in Alkohol ist es sehr leicht mit scharlachrother Farbe, in Alkalien und Ammoniak mit prachtvoll violetrother Farbe löslich. Die Orseille des Handels, welche dieselbe Farbe hat, enthält eine Verbindung des Orceïns mit Ammoniak, das Orceïn-Ammoniak.

Das Orceïn-Ammoniak in wässriger Lösung giebt mit Metallsalzen verschieden gefärbte Niederschläge oder Lacke, deren Glanz nach dem Trocknen nicht besonders schön ist.

Durch Einwirkung von reduzirenden Agentien (Kochen mit Zink, Schwefelammonium u. s. w.) wird das Orceïn-Ammoniak entfärbt; an der Luft nimmt die Lösung ihre Farbe wieder an. Säuert man eine ammoniakalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure an, so entfärbt sie sich, wenn man einige Stückchen Zink hineinwirft. Ammoniak fällt alsdann weiße Flocken von Leukorceïn, welche an der Luft violet und roth werden.

Chlor verwandelt das Orceïn in eine gelbbraune chlorhaltige Substanz, das Chlororceïn.

Das Orceïn ist roth; durch Einwirkung von Alkalien verändert sich seine Farbe in Violetroth. Säuren stellen die ursprüngliche Farbe wieder her.

Kane hat aus der käuflichen Orseille noch zwei andere rothe Verbindungen dargestellt und beschrieben: das Alpha-Orceïn und das Azoerythrin, außerdem noch eine halbflüssige purpurfarbene Substanz, die Erythroleïnsäure.

Das Azoerythrin $C_{11}H_{19}NO_{11}$ (?) ist rothbraun, pulverförmig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; in Alkalien löst es sich mit weinrother Farbe auf und giebt mit Metallsalzen braunrothe Niederschläge.

Die Erythroleïnsäure $C_{18}H_{11}O_{4}$ (?) ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Alkalien geben mit derselben purpurrothe Verbindungen, Metallsalze carmoisinrothe Niederschläge.

Diese Verbindungen bedürfen noch einer gründlicheren Untersuchung.

Neuere Verfahren zur Darstellung von Orseille.

Die älteren Methoden zur Verarbeitung der Flechten sind in Folge der Arbeiten von Schunck, Rochleder und Stenhouse in vortheilhafter Weise modifizirt worden. Diese Vervollkommnungen gründen sich meist darauf, daß nicht die ganzen Flechten, sondern nur gewisse, in denselben enthaltene Verbindungen fähig sind, unter Anwendung von geeigneten Reagentien löslich zu werden oder sich mechanisch loszulösen. Die Menge dieser chromogenen Verbindungen beträgt nur einen kleinen Bruchtheil vom Gewicht der Flechten. Da man also bei der Verarbeitung von dem unnützen Ballast der holzigen Theile befreit ist, so gelingt es leicht, den Verlauf der Operation in dem gewünschten Sinne zu leiten. Wir haben bereits gesehen, daß schon Frezon die schwache Adhärenz des Erythrins und der Lekanorsäure, welche sich an der Oberfläche der Pflanze finden, verwerthet hat, um diesen nutzbaren Theil von der Pflanzenfaser zu isoliren.

Die Flechten werden von Staub, Schmutz und Steinchen gesäubert, mehrmals mit Wasser ausgewaschen und in einer Mühle zu einem flüssigen Brei verrieben. Letzterer wird wiederholt mit kaltem Wasser ausgelaugt. Die Flüssigkeiten werden durch ein lockeres Filter

gegossen, auf welchem die holzigen Theile zurückbleiben, während die chromogenen Verbindungen theils gelöst, theils suspendirt hindurchgehen. Durch Zusatz von etwas Zinnchlorid werden die Säuren koagulirt und können alsdann auf einem Zeugfiltrum gesammelt werden. Nach dem Auswaschen wird die Masse in Ammoniak gelöst und in Kufen bei zweckmäßiger Temperatur der weiteren Verarbeitung unterworfen. Diese Operation erfordert ziemlich viel Zeit.

Von Zeit zu Zeit macht man Färbeversuche auf Wollenproben mit einem bekannten Gewicht Orseille, um den Gang der Operation im Auge zu behalten und den Punkt abzupassen, wo die Substanz die höchste Intensität erlangt hat. — Gaultier de Claubry[1]) hat die Beobachtung gemacht, daß bei länger fortgesetzter Einwirkung des Wassers die chromogene Substanz der Flechten nach und nach aus dem unlöslichen in den löslichen Zustand übergeht. Deshalb ist es zweckmäßig, wie wir eben auseinandergesetzt haben, die Fällung so schnell als möglich zu bewirken.

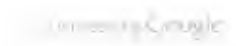
Stenhouse hat vorgeschlagen, die Flechten gleich am Fundort mit Kalkmilch (30 Prozent vom Gewicht der Flechten) zu behandeln, abzufiltriren und die chromogenen Säuren durch Chlorwasserstoffsäure zu fällen; der so erhaltene weiße Teig wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Da er den ganzen Farbstoffgehalt der Flechten enthält, so könnte er, da er ein lange nicht so großes Volumen ausmacht wie die Flechten, mit bedeutend weniger Transportkosten an die Orseillefabriken geliefert werden. Dieses Verfahren, das auch in den Orseillefabriken angewendet werden kann, leidet nur an dem großen Uebelstande, daß die Erythrin- und Lekanorsäure sich bei Anwesenheit von Kalk leicht verändern und löslich werden; schon eine drei- bis vierstündige Mazeration mit Kalk ist hierzu ausreichend.

Auch Ammoniak kann zur Auflösung der Farbensäuren angewendet werden; aber der aus solcher Lösung durch Fällen mit Chlorwasserstoffsäure erhaltene Niederschlag besitzt eine gelbliche Farbe, weil sich gleichzeitig noch eine braune Verbindung auflöst. Auch hierbei macht sich die schnelle Zersetzung in sehr deutlicher Weise bemerkbar.

Will man die farbfähigen Verbindungen durch fortgesetztes Kochen mit Wasser allein oder mit alkalihaltigem Wasser (phosphorsaures,

---

[1]) Comptes rendus, Bd. LII, pag. 1252; Bd. LIII, pag. 22. — Schweizerische polytechn. Zeitschr., 1861, pag. 125; Journal für praktische Chemie, Bd. LXXXIV, pag. 123. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLXI, pag. 453. — Polytechnisches Centralblatt, 1861, pag. 1084 und 1311.



borsaures Alkali oder kaustische Alkalien) ausscheiden, um dieselben isolirt zu verarbeiten, so erfolgt die Umwandlung der unlöslichen, durch Säuren fällbaren Bestandtheile in lösliche, nicht fällbare ebenfalls sehr schnell, und die Konzentration kann nur durch Verdunsten der Flüssigkeit geschehen.

Die Darstellung der Orseille nach dem neueren Verfahren zerfällt in drei Abtheilungen:

1) Trennung der chromogenen Stoffe von den holzigen Theilen.

Sie geschieht theils mechanisch, theils auf chemischem Wege (Stenhouse'sches Verfahren) mittelst Kalk und Ammoniak oder durch Kochen mit alkalihaltigem oder reinem Wasser.

2) Konzentration der chromogenen Stoffe.

Hat man in der Kälte mit Kalk oder Ammoniak operirt, so kann die Konzentration leicht durch Fällen mit Chlorwasserstoffsäure und Abfiltriren des weißen Niederschlages ausgeführt werden. Im letzteren Falle muß man abdampfen.

3) Das Färben.

Man fügt eine bestimmte Menge Ammoniak hinzu, welches den weißen Niederschlag auflöst, und läßt die Lösung bei Luftzutritt in Kufen stehen, indem man fortwährend umrührt und die Reaktion durch zweckmäßige Temperaturerhöhung unterstützt.

Die aus der Orseille gewonnenen Farben sind sehr schön, aber leider zu wenig beständig.

Im Jahre 1857 haben die auch durch sonstige Entdeckungen rühmlichst bekannten Chemiker Guinon, Marnas und Bonnet ein Präparat dargestellt, welches sich durch Aechtheit, Schönheit und Feuer seiner Farben auszeichnet und unter dem Namen französischer Purpur (Pourpre française) bekannt ist. Wir wollen uns mit der Darstellungsweise dieses Farbstoffes etwas eingehender beschäftigen, da dieselbe in ihren Einzelnheiten veröffentlicht ist. Die Entdeckung dieses Farbstoffs soll von Peter in Lyon herrühren.

Man behandelt die Flechten mit einer ammoniakalischen Lösung, um die farbengebenden Säuren aufzulösen. Nach einer Einwirkung von wenigen Minuten wirft man das Ganze auf ein Filtrum und preßt stark aus. Die Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure gefällt,

der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Abtropfen löst man ihn in Ammoniak auf und setzt die kalte Auflösung der Luft aus. Bis hierher unterscheidet sich diese Methode nicht von dem gewöhnlichen, von Stenhouse angegebenen Verfahren. Statt nun aber die Flüssigkeit sich selbst zu überlassen, bis sich der Farbstoff vollständig gebildet, wartet man nur so lange, bis die Lösung eine kirschrothe Farbe angenommen hat; alsdann erhitzt man längere Zeit bis zum Kochen, bringt darauf die Lösung in 5 bis 6 Centimeter dicken Schichten in Gefäße mit flachem Boden, welche 2 bis 3 Liter fassen können, und erhitzt in einem Trockenraum anhaltend auf eine Temperatur von 70° bis 75°. Die Operation ist beendet, wenn die Flüssigkeit eine schöne Purpurfarbe angenommen hat und auf ein Stück weißes Papier gestrichen beim Trocknen sich nicht mehr verändert. Der purpurfarbene Farbstoff ist von einer rothen Säure begleitet, welche die Farbe desselben verändert. Man bewirkt die Trennung durch Fällen mit Chlorcalcium, und erhält hierdurch einen Kalklack, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird. Er bildet prachtvoll bläulichpurpurfarbene Massen, welche beim Reiben mit dem Nagel einen kupferartigen Glanz annehmen. Führt man die Fällung zweimal aus, so erhält man Lacke von erster und zweiter Qualität. Die Mutterlauge des Kalkniederschlages enthält außer einer gewissen Menge von Violet noch eine rothe Substanz; sie kann vortheilhaft zum Färben von Seide in granatrothen Farben verwendet werden. Die Nüancen sind ebenfalls sehr ächt. [1])

An Stelle des Kalklackes kann man auch einen Thonerdelack darstellen, indem man die ammoniakalische Lösung des Purpurs mit Alaun fällt.

Behandelt man die Kalkverbindung des französischen Purpurs mit einer äquivalenten Menge Oxalsäure und laugt mit kochendem Alkohol aus, so erhält man den Purpur in Krystallen, welche sich beim Verdunsten absetzen. Die Zusammensetzung dieses Produktes ist noch nicht auf analytischem Wege ermittelt. Der französische Purpur, dessen Preis ursprünglich 200 Francs per Kilogramm war, dann bis auf 80 Francs herabsank, unterscheidet sich von der gewöhnlichen Orseille durch die Widerstandsfähigkeit, welche er gegen Pflanzensäuren besitzt. Während diese die Orseille ins Weinrothe nüanciren, üben sie auf das Präparat von Guinon und Marnas keine Wirkung aus. Die Modifikationen, wodurch sich dieses Verfahren von den früheren unter-

[1]) Persoz, Répertoire de chimie appliquée, Bd. I, pag. 189.

scheidet, bestehen hauptsächlich darin, daß man die erforderliche Temperatur streng innehält, und so geringfügig dieser Umstand auch scheinen mag, ist er doch bedeutend genug, um das Verhalten des Farbstoffes eingreifend zu verändern.

Nach Gaultier de Claubry beweisen sowol die wissenschaftlichen Versuche wie die in der Praxis beobachteten Erscheinungen, daß die bei 60° C. dargestellte Orseille ein ächteres Produkt enthält als der gewöhnliche Farbstoff. Die in den verschiedenen Fabriken dargestellte Orseille ist übrigens nicht identisch; die eine giebt auf nicht mordancirter Wolle eine röthere, mehr granatrothe Farbe als die andere, welche mehr violette Farbentöne liefert; die ersteren Sorten werden zum Wollendruck, namentlich zur Darstellung von Rothbraun vorgezogen. Diese Unterschiede können theils von dem angewendeten Material theils von der Art und Weise der Darstellung abhängen.

Obwol man im Allgemeinen die Darstellungsmethode der Orseille kennt, so bewahrt doch jeder Fabrikant die Einzelheiten, wie Temperatur, Zeitdauer und die Verhältnisse der angewendeten Bestandtheile, als sein Geheimniß.

Das Verhältniß der chromogenen Bestandtheile der Flechten schwankt zwischen 2½ und 12 Prozent.

Das Färbevermögen von verschiedenen Flechtensorten kann man sehr schnell vergleichsweise bestimmen, wenn man gleiche Gewichte (100 Gramm) mit Kalkmilch mazeriren läßt, abfiltrirt und nach Verlauf einiger Minuten auspreßt. Die mit Chlorwasserstoffsäure gefällte Flüssigkeit giebt einen weißen Niederschlag, welchen man auf einem Seidengazesieb abtropfen läßt und wiegt (Gerhardt). — Stenhouse bedient sich zu demselben Zweck einer titrirten Auflösung von Chlorkalk. Fügt man eine derartige Auflösung tropfenweise zu einem kalkhaltigen Auszug der Flechten so lange hinzu, bis die Intensität der Farbe am stärksten geworden ist, so wird bei einem weiteren Zusatz die Flüssigkeit wieder farblos. Aus den verschiedenen Mengen Chlorkalk, welche nothwendig sind, um die Lösungen der verschiedenen Flechten zu entfärben, kann man auf deren Farbstoffgehalt schließen.

Man kann auch 100 Gramm Flechten mit alkalihaltigem Wasser ausziehen, die Lösung auf 100 Gramm konzentriren und mit Ammoniak (30 Gramm) färben. Aus einem Färbeversuch mit dieser Lösung auf nicht mordancirter Wolle läßt sich die Menge des gebildeten Farbstoffs abschätzen.

Die Untersuchung der Orseille geschieht durch einen direkten Färbeversuch auf nicht mordancirter Wolle. Zu einer Probe von 5 Centimeter



Länge und 2 Centimeter Breite nimmt man 0,5 bis 1 Gramm Orseille und 300 Gramm Wasser; man färbt in einem Wasserbade eine halbe Stunde lang bei Kochhitze. Man kann auch einen Probedruck auf Wolle machen und nimmt hierzu: 100 Gramm Gummiwasser, 12 Gramm schwefelsaures Aluminium, 100 Gramm Orseille; nach dem Bad wird die Waare gedämpft.

Anwendung der Orseille zum Färben und Drucken.

Die Orseille wird nicht auf Baumwollengeweben angewendet. Da der Farbstoff fähig ist, sich mit den stickstoffhaltigen Substanzen direkt zu verbinden, so könnte man denselben mit Albumin auf vegetabilischen Stoffen befestigen, also ein ähnliches Verfahren wie beim Druck mit Anilinfarben anwenden; man thut dies jedoch nicht, weil die so erhaltenen Nüancen weder schön noch ächt genug sind.

Anders aber verhält es sich mit dem französischen Purpur, der, wie bereits erwähnt, sehr schöne und ächte Farben liefert.

Um Kattun mit französischem Purpur zu drucken, löst man den Kalklack in einer Mischung von Alkohol und Essigsäure auf und setzt dann Albuminwasser hinzu.

Kopp hat folgendes Rezept veröffentlicht, welches in bestimmten Grenzen verändert werden kann.

Französischer Purpur	25 Gramm
Essigsäure	50 „
Alkohol	80 „
Albuminwasser	1 Liter.

Will man einen bläulichen Ton haben, so kann man noch Indigocarmin hinzusetzen.

Nach dem Drucken wird die Waare getrocknet, gedämpft und mit kochendem Wasser ausgewaschen.

Geölter Baumwollenstoff, wie er in der Türkischrothfärberei angewendet wird, oder albuminirter Kattun ziehen in einem kalkhaltigen Purpurbade, welches vorher durch Kochen mit einem gleichen Gewicht Oxalsäure zersetzt, filtrirt und mit Ammoniak versetzt ist, gleichfalls Farbe an. Man erhitzt dabei bis auf 60°.

Färbt man nicht mordancirte Wolle in einem kochenden Bade von gewöhnlicher Orseille, so nimmt sie, je nach der Beschaffenheit des Präparates eine schöne rein rothe, röthlich violette oder violette Farbe an.

Französischer Purpur, mit Oxalsäure vom Kalk befreit und mit Ammoniak neutralisirt, färbt Wolle sehr schön und sehr ächt purpurviolet.

Für Hellgroseille und dunkles Violetgroseille färbt man die mit Rothbeize vorher mordancirte Wolle mit Orseille allein. Auf 10 Kilogramm Wolle nimmt man 1 Kilogramm Weinstein und 2 Liter Zinnlösung; man arbeitet die Wolle 1 Stunde lang kochend durch.

Die Zinnlösung wird dargestellt aus 400 Gramm Kochsalz, 1,25 Kilogramm Zinn und 8 Liter Salpetersäure.

Für Mittelgroseille nimmt man gleichzeitig Cochenille ammoniacale und Orseille.

Aus Orseille lassen sich beim Vermischen mit anderen Farbstoffen noch folgende Nüancen erhalten:

Amaranthroth:	Rothbeize. Rohe Cochenille und Orseille.
Amaranth bläulich: Amaranth feurig:	Man vermehrt die Menge der Orseille für mittele und dunkle Farbentöne. Im letzteren Falle setzt man Indigblauschwefelsäure hinzu.
Roth:	Man verfährt wie bei Amaranthroth und verändert nur das Mengenverhältniß.
Blattgelb:	Man mordancirt mit Alaun und Schwefelsäure (10 Kilogramm Wolle, 2 Kilogramm Alaun, 20 Gramm Schwefelsäure, 1 Stunde lang kochen) und färbt mit einer Mischung von Orseille, Indigocarmin und Curcuma.
Holzfarbe:	Man mordancirt mit Weinstein und Zinnlösung und färbt in Orseille, Indigocarmin, Cubaextrakt und Curcuma.
Carmeliter:	Derselbe Mordant und dieselben Farbstoffe.
Pommerellen:	Derselbe Mordant und dieselben Farbstoffe; nur die Verhältnisse des Farbebades sind verschieden.

Zum Drucken von Wolle mit den verschieden nüancirten Dampffarben und hauptsächlich der rothen, braunen und granatfarbenen Stücke wird eine sehr bedeutende Menge Orseille verbraucht.

Als Typus für zwei Nüancen wollen wir die zwei folgenden Rezepte anführen.

Röthlichbraun.

Orseille-Extrakt	2 Liter
Schwefelsaures Aluminium	120 Gramm
Senegalgummi	200 "

Braun.

Orseille-Extrakt . . .	2 Liter
Schwefelsaures Aluminium	120 Gramm
Senegalgummi	200 "
Indigocarmin	60 "

Nach dem Drucken und Trocknen wird das Zeug gewaschen und gedämpft.

Die Orseille-Extrakte, welche direkt auf Wolle die rothesten Nüancen geben, sind auch hierbei am vortheilhaftesten zu gebrauchen.

Für Granatfarben wendet man gleichzeitig Orseille, Cochenille ammoniacale, Indigocarmin, Alaun, Oxalsäure und Salmiak an.

Um mit französischem Purpur Dampffarben für Wolle und Seide darzustellen, löst man denselben in Essigsäure auf, neutralisirt mit kohlensaurem Magnesium, setzt Alkohol hinzu und verdickt mit Gummiwasser. Nach dem Drucken wird die Waare gedämpft.

Orseille färbt Seide direkt ohne Mordant, und zwar sind die Nüancen dieselben wie die, welche Wolle annimmt. Auf die oben angegebene Weise präparirter französischer Purpur liefert sehr reine Dahliafarben; mit Indigocarmin vermischt, giebt er ein schönes Violet. Mit Cochenille pfirsichblüthenrothe, rothe und Alpenrosenrothe Farben.

24. **Zeugprobe.** Französischer Purpur.

Lackmus.

Durch Modifikation des Verfahrens bei der Orseillefabrikation erhält man aus den Flechten ein Präparat, welches unter dem Namen **Lackmus (Tournesol, Litmus)** bekannt ist, in der Färberei jedoch keine Verwendung findet. Man gebraucht ihn hauptsächlich zum Bläuen der Wäsche, zum Färben von Wein, Weinessig, Likören, Konditorwaaren und Marmor, sowie zur Darstellung von sogenanntem Lackmuspapier, dem bekannten Reagens zur Nachweisung von Säuren

und Alkalien. Der gewöhnliche Lackmus wird aus den Roccellaarten, namentlich aus der Roccella tinctoria, Lecanora und Variolaria gewonnen, welche an den Küsten des Mittelländischen Meeres, Schwedens, Norwegens und der Kanarischen Inseln gesammelt und nach Holland geschafft werden. In den dortigen Fabriken wird die gemahlene Pflanze außer mit Ammoniak auch mit unreinem kohlensauren Kalium (käuflicher Pottasche) vermengt und der Gährung unterworfen. Hat die Mischung eine violette Farbe angenommen, so fügt man abermals Pottasche, gebrannten Kalk und eine Quantität Urin hinzu und läßt die Masse noch zwei bis drei Wochen gähren, nach Verlauf welcher Zeit sich die blaue Farbe entwickelt hat. Der Brei wird mit Kreide und Gips versetzt, tüchtig durchgearbeitet und auf Haarsieben abfiltrirt. Sobald die Masse eine gewisse Konsistenz angenommen hat, formt man sie in kleine Würfel, welche man im Schatten trocknet. Der Lackmus kommt in verschiedenen, nach Nummern benannten Sorten in den Handel. No. 1 enthält am meisten Kreide und Gips, No. 7 am wenigsten.

Der Lackmus hat getrocknet eine veilchenblaue Farbe, ist leicht zerreiblich und löst sich in Wasser und verdünntem Weingeist unter Hinterlassung eines Rückstandes auf, welcher aus kohlensaurem Calcium, Thonerde, Kieselsäure, Gips und Eisenoxyd mit etwas Farbstoff besteht; die besten Sorten hinterlassen bei der Behandlung mit Wasser den geringsten Rückstand.

Die gewöhnliche violette Orseille, welche man durch bloße Einwirkung von Ammoniak auf die Flechten erhält, nimmt durch Säuren keine rein rothe Farbe an und wird, mit Ammoniak oder Alkalien in Berührung gebracht, nicht blau. Das Vorhandensein von kohlensaurem Kalium bedingt also in dem Verlaufe der Operation eine Veränderung in der Einwirkung des Sauerstoffs und giebt zur Erzeugung einer rothen Säure Veranlassung, welche fähig ist, mit den Alkalien blaue Salze zu bilden. Die blaue Farbe des Lackmus rührt also von einem Kaliumsalz einer rothen Säure her. Unter der Einwirkung von Säuren wird diese Säure frei und zeigt die ihr eigenthümliche Farbe. Dies ist die einfache Theorie der Erscheinungen, welche wir bei der Anwendung des Lackmuspigmentes als Reagens beobachten.

Die Lösungen von Lackmus enthalten einen Ueberschuß von freiem Alkali, welcher also bei der Anwendung als Reagens erst von der Säure gesättigt werden muß, bevor diese selbst ihre Wirkung ausüben kann. Um eine sehr empfindliche Lösung darzustellen, muß man also einen geringen Ueberschuß von Essigsäure zu der Flüssigkeit hinzusetzen,

hierauf Ammoniak hinzufügen und so lange kochen, bis die letzten Spuren des flüchtigen Alkalis ausgetrieben sind.

Jeder Chemiker weiß, daß die Lackmuslösungen bei längerem Stehen in verschlossenen Flaschen eine Art reduzirend wirkender Gährung erleiden und farblos werden; öffnet man dagegen die Flaschen, so daß die Luft hinzutreten kann, so sieht man die ursprüngliche Nüance in ihrer vollen Intensität wieder zum Vorschein kommen; übrigens bringen alle reduzirenden Körper eine gleiche Wirkung hervor. Ein ähnliches Phänomen bemerkt man bei der violetten Orseille. Es ist überhaupt eine Eigenthümlichkeit fast sämmtlicher gefärbten Körper, durch Reduktion farblose Verbindungen zu geben, welche sich sehr leicht wieder höher oxydiren. Wir werden auf diese höchst interessante Beobachtung von Liebermann und Gräbe am Schlusse unserer Betrachtungen zurückkommen.

Kane und Gélis haben den Lackmus der chemischen Untersuchung unterworfen.

Der Erstere [1]) giebt an, daß im Lackmus drei bis vier verschiedene Farbstoffe enthalten sind, welche er auf folgende Weise isolirt:

Fein zerriebener Lackmus wird mit kochendem Wasser ausgelangt. Der unlösliche blaßblaue Rückstand wird mit einem leichten Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure behandelt. Die sich abscheidenden rothen Flocken werden ausgewaschen und getrocknet und darauf mit kochendem Alkohol ausgezogen. Aus dem Rückstand, welcher beim Verdampfen der alkoholischen Lösung zurückbleibt, läßt sich mit Aether eine schön rothe, halbflüssige, in Ammoniak mit purpurrother Farbe lösliche Substanz ausziehen (Erythroleïn); der in Alkohol lösliche Theil, der von Aether nicht gelöst wird, bildet eine andere dunkelrothe Verbindung in krystallinischen Körnern, welche durch Kalilauge blau gefärbt wird und mit Ammoniak eine blaue unlösliche Verbindung (Erythrolitmin) bildet. Nach der ersten Behandlung mit Alkohol bleibt ein rothbrauner Farbstoff zurück, das Azolitmin, welches amorph, in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser löslich ist und mit Ammoniak und Alkalien blaue Auflösungen giebt. Es ist die wichtigste Verbindung des Lackmus, welche sich als blaues Kaliumsalz theilweise in Wasser auflöst, wenn man den käuflichen Lackmus mit diesem Lösungsmittel behandelt. Es enthält Stickstoff, während das Erythroleïn und das Erythrolitmin stickstofffrei sind.

---

[1]) Journal für praktische Chemie, Bd. XIX, pag. 116. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXIX, pag. 25.

Die Zusammensetzung des Azolitmins von Kane entspricht folgender Formel:

$$C_7 H_7 N O_4$$

Es würde sich also auf Kosten des Orcins nach folgender Gleichung bilden:

$$\underbrace{C_7 H_8 O_2}_{\text{Orcin}} + N H_3 + O_4 = \underbrace{C_7 H_7 N O_4}_{\text{Azolitmin}} + 2 H_2 O$$

Wenn diese Erklärung richtig ist, so muß man annehmen, daß durch Mitwirkung des kohlensauren Alkalis eine energischere Oxydation des Orcins bewirkt wird.

Gélis[1]) laugt den Lackmus mit kochendem Wasser aus und kocht den Rückstand mit schwacher Kalilauge. Die beiden Flüssigkeiten werden vermischt und durch basisch essigsaures Blei gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Wasser suspendirt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt. Der entstandene Niederschlag, welcher Schwefelblei und den Farbstoff enthält, wird mit Ammoniakwasser ausgezogen und mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure versetzt, wodurch ein rother flockiger Niederschlag entsteht, während eine geringe Menge des Farbstoffs in Lösung bleibt. Aus diesen Flocken kann man mit Aether eine rothe Verbindung ausziehen; läßt man die orangegelbe Flüssigkeit freiwillig verdunsten, so erhält man einen glänzend rothen Rückstand, worin kleine Krystalle in großer Anzahl vorhanden sind, die diesem Stoffe ein schön sammetartiges Ansehen geben. Er ist in Alkohol sowie in Alkalien mit schön violetter Farbe löslich.

Der in Aether unlösliche Theil giebt mit Alkohol eine blutrothe Flüssigkeit, welche beim Verdampfen eine große Menge einer purpurrothen, goldglänzenden Substanz hinterläßt; es ist der in dem Lackmus am reichlichsten enthaltene Stoff. Schließlich bleibt ein Körper zurück, welcher in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Alkalien löslich ist.

Aus dem eben Angeführten ist leicht ersichtlich, daß man über die nähere Beschaffenheit der in dem Lackmus enthaltenen Verbindungen durchaus noch nicht im Klaren und in dieser Hinsicht noch viel zu thun übrig ist.

Die Tournesollappen (tournesol en drapeaux), welche man in Holland hauptsächlich zum Färben der Käse verwendet, werden

[1]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LXXXII, pag. 50.

im Süden von Frankreich in Grand-Gallargues, einem Dorfe nahe bei Nîmes, aus einer Pflanze aus der Familie der Euphorbiaceen, der Chrozophera tinctoria und dem Croton tinctorium (Linné) dargestellt. Man drückt den Saft der Früchte und der Blumenblätter der Pflanze aus und taucht hierin Lappen von grober Leinewand, welche nicht ölig oder fettig sein dürfen. Letztere werden, wie die Orseille, nur durch Ammoniak gefärbt; man hängt sie zu dem Zweck nach dem Trocknen über Kufen mit gefaultem und mit Kalk und Alaun versetztem Harn auf oder setzt sie auch den Ausdünstungen von Pferde- oder Mauleselmist aus (Aluminadou).

Von Zeit zu Zeit kehrt man die Lappen um, damit die Einwirkung des Ammoniaks regelmäßiger vor sich gehe und die Stücke eine gleichmäßige Farbe annehmen. Man muß indeß eine zu lange Einwirkung des Alkalis vermeiden, weil sonst die Farbe zerstört wird. Nach dieser Operation trocknet man die Stücke und tränkt sie noch einmal mit dem Saft, welcher mit Urin vermischt ist und breitet dieselben an einem Ort aus, wo sie der Sonne und dem Winde ausgesetzt sind.

Nach Joly ist der Farbstoff in allen Theilen in der Chrozophera tinctoria enthalten und in der ganzen Pflanze verbreitet. Der unmittelbare Sitz desselben scheint das Zellengewebe und wahrscheinlich auch die Saftgefäße zu sein. Er ist während des Lebens der Pflanze in diesen Organen im ungefärbten Zustande enthalten, nach dem Absterben aber kommt durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und schnelles Trocknen die blaue Farbe zum Vorschein.

Erhitzt man die Frucht von Croton tinctorium in der doppelten Menge Wasser auf 50° bis 60°, so nimmt die Flüssigkeit eine ziemlich intensive blauviolette Farbe an; beim Verdunsten scheidet sich eine harzartige schön azurblaue Substanz ab, welche durch Säuren gelblichroth gefärbt, indeß durch Alkalien nicht wieder in Blau, sondern in Grün verwandelt wird. Diese Reaktion beweist also, daß ein Unterschied zwischen dem gewöhnlichen Lackmusfarbstoff und dem Pigment aus Croton tinctorium existirt. [1])

Die rothviolette Farbe, welche man aus den verschiedenen Flechtenarten darstellt, ist nicht die einzige, welche diese Pflanzen zu geben im Stande sind.

---

[1]) Joly, Annales de chimie et de physique, [3], Bd. VII, pag. 111. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LXXXVII, pag. 29.



Westring [1]) hat eine große Anzahl von Färbeversuchen mit verschiedenen Flechten angestellt, welche sich in bedeutender Menge in Schweden vorfinden.

Die hauptsächlichsten Flechten-Arten, welche er in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen hat, sind folgende:

Eine einzige Art (L. tartareus Linné) war Handelsartikel in Schweden. Im Jahre 1791 wurden mehrere Tausend Pfund nach England und Holland exportirt.

Aussatzflechten (Lichenes leprosi). — a) Pertusus wächst auf den Bergen und enthält vielen Farbstoff. — b) Sanguinarius, auf Baumstämmen. — c) Cinereus, auf Steinen, reich an Farbstoffen. — d) Rugosus, meistentheils auf Steinen. — e) Ventosus, auf Bergen. — f) Haematoma, auf Steinen. — g) Subcarneus, auf Bergen. — h) Corallinus, auf den Gebirgen nahe bei Stockholm. — i) Pseudocorallinus, in den Umgegenden von Nordköping, sehr reich. — k) Tartareus, bei Nordköping nahe am Meere, auf den Gebirgen und auf Bäumen. In Schweden färbt man mit dieser Flechte carmoisinroth; sie muß fünf Jahr alt sein, wenn sie viel Farbstoff geben soll. — l) Parellus. — m) Subfuscus bei Nordköping. — n) Impassus, auf Steinen. — o) Candelaris. — p) Carpineus. — q) Glaucescens, auf Bergen bei Nordköping.

Dachziegelförmig liegende Flechten (Lichenes imbricati). — Sie finden sich in großer Anzahl und in ziemlicher Menge. — a) Lichen luridus. — b) Centrifugus, wächst fast auf allen Steinen. — c) Saxatilis. — d) Parietinus. — e) Microphyllus. — f) Pulverulentus. — g) Omphalodes. — h) Fahlunensis. — i) Stygius. — k) Physodes. — l) Saxicola. — m) Crassus. — n) Cartilagineus. — o) Stellaris. — p) Olivaceus.

Um mit diesen Flechten zu färben, verwendet Westring als wirksamstes Lösungsmittel Ammoniak oder eine Mischung von 10 Th. Kalk und $\frac{1}{20}$ Th. Salmiak auf 1 Th. Flechten. Der Zusatz von etwas Kochsalz ist bisweilen sehr förderlich, namentlich für Seide, welche darin mehr Glanz annimmt; Mordants wirken dabei eher schädlich

[1]) Westring, Annales de chimie, Bd. XII, pag. 240. — Fechner's Repertorium der organischen Chemie, Bd. I, 2, pag. 856. — Crell's chemische Annalen, 1792, Bd. I; 1796, Bd. II, pag. 351; 1797, Bd. I; 1799, Bd. II; 1802, Bd. II. — Hermbstädt's Magazin für Färber, Bd. V, pag. 179.



als nützlich. Die so erhaltenen Farben sind nach der Extraktionsmethode, der Temperatur, der Beschaffenheit des Wassers und der Natur der angewendeten Salze verschieden.

Man kann den Farbstoff einiger Flechten durch Mazeration mit kaltem Wasser ausziehen; der so erhaltene Auszug kann direkt zum Färben verwendet werden. Bei der Mehrzahl der anderen Flechten ist eine Mazeration in warmem Wasser vorzuziehen, namentlich ist sie für die Flechten, welche erst bei höherer Temperatur Farben geben, als eine vorläufige Behandlung von großem Nutzen.

Durch Digestion in heißem Wasser erhält man oft aus den Flechten reinere und stärkere Farben, als man sonst erhalten haben würde. Die von Westring aus den eben angeführten und nach der obigen Beschreibung behandelten Flechten erhaltenen Farben sind: Karmeliterbraun, Grau, Nußbraun, mehr oder weniger dunkle Zimmetfarben, Blattgelb, Roth, Rehfarbe, Lederfarbe, Strohgelb, Olivenfarbe, Braun und Violet.

Manche Flechten, wie die zur Gattung Usnea gehörenden, geben an die verschiedenen Lösungsmittel gelbe Verbindungen ab, von welchen bei den gelben Farbstoffen die Rede sein soll.

Literatur der Flechtenfarbstoffe.

Annalen der Chemie und Pharmacie.

Bd. XXVII, pag. 145; Bd. XXXIX, pag. 25; Bd. XLI, pag. 157; Bd. XLVIII, pag. 1, 8, 12; Bd. LIV, pag. 271; Bd. LXI, pag. 72; Bd. LXVIII, pag. 55, 72, 93, 99, 113, 218; Bd. LXX, pag. 218; Bd. LXXXVIII, pag. 227; Bd. CVII, pag. 297; Bd. CXII, pag. 362; Bd. CXVII, pag. 304; Bd. CXXVIII, pag. 330; Bd. CXXX, pag. 31; Bd. CXXXII, pag. 355.

Journal für praktische Chemie.

Bd. XIX, pag. 116; Bd. XLV, pag. 304; Bd. LXXXIV, pag. 123; Bd. XC, pag. 58; Bd. XCII, pag. 249; Bd. XCIII, pag. 254; Bd. CIII, pag. 447.

Schweigger's Journal, Bd. LIX, pag. 313.

Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, 1863, pag. 296, 562; 1864, pag. 108.

Schweizerische polytechnische Zeitschrift, 1861, pag. 125.

Chemisches Centralblatt, 1863, pag. 691, 1053; 1864, pag. 993.

Polytechnisches Centralblatt.

1854, pag. 1326; 1855, pag. 493, 1012; 1856, pag. 1086; 1859, 411, 751, 1375; 1861, 1084, 1311; 1863, pag. 1450.

Dingler's polytechnisches Journal.

Bd. XXX, pag. 54; Bd. XXXI, pag. 341; Bd. XXXIII, pag. 249, 442; Bd. XXXVI, pag. 153, 326; Bd. LII, pag. 142; Bd. LIV, pag. 359; Bd. LVII, pag. 215, 221; Bd. LXXXII, pag. 50; Bd. LXXXVII, pag. 29; Bd. XCIII, pag. 126; Bd. CXIV, pag. 80; Bd. CXVI, pag. 248; Bd. CXVII, pag. 367;

Bd. CXIX, pag. 60; Bd. CXXXVII, pag. 142; Bd. CXLV, pag. 156; Bd. CLII, pag. 63 und 301; Bd. CLIII, pag. 208; Bd. CLXI, pag. 453; Bd. CLXIX, pag. 220.

Annales de chimie et de physique, 1. Série, Bd. VI, pag. 179; Bd. XII, pag. 249; Bd. XV, pag. 269; Bd. XVII, pag. 67; Bd. XXXII, pag. 181; Bd. LXXXI, pag. 258. 2. Série, Bd. XLII, pag. 236. 3. Série, Bd. II, pag. 5 und 129; Bd. XXXIV, pag. 320; Bd. VI, pag. 111.

Revue scientifique, Bd. VI, pag. 50.

Journal de pharmacie, Bd. XIV, pag. 487; Bd. XIX, pag. 538.

Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. XI, pag. 1231; Bd. XLVI, pag. 63, 214; Bd. XLVIII, pag. 879.

Bulletins de la Société d'encouragement, Bd. III, pag. 116; Bd. XIII, pag. 136; Bd. XIV, pag. 169; Bd. XXIV, pag. 265; Bd. XXVI, pag. 410; Bd. XLVI, pag. 105 und 487; Bd. XLVII, pag. 321; Bd. LII, pag. 658; Bd. LIX, pag. 686; Bd. LXI, pag. 270, 510, 637; Bd. LXII, pag. 379.

Bulletins de la Société chimique, 2. Série, Bd. I, pag. 11; Bd. II, pag. 145; Bd. III, pag. 410.

Répertoire de chimie pure, Bd. IV, pag. 121, 438; Bd V, pag. 567, 469, 504.

Répertoire de chimie appliquée, Bd. I, pag. 189, 253; Bd. III, pag. 318; Bd. V, pag. 233.

Alkannawurzel.

Der jetzt wenig mehr angewendete Farbstoff, welcher unter dem Namen Alkannawurzel oder Ochsenzungenwurzel bekannt ist, ist die Wurzel einer Pflanze aus der Familie der Boragineen, der Alkanna tinctoria oder Anchusa tinctoria, welche an sandigen Orten in Griechenland, Klein-Asien, Italien, Spanien, Ungarn und im südlichen Deutschland wild wächst.



Fig. 6.

Die Alkannawurzel ist fingerdick, rund und läuft nach unten zu spitzer aus; am oberen Ende spaltet sie sich in mehrere Theile. Die Rinde ist runzlig, schuppig, leicht zerreiblich und enthält ein violettes Pigment, wodurch sie ein dunkelviolettes Aussehn hat. Die Wurzel ist geruch- und fast geschmacklos.

Das in der Alkannawurzel enthaltene Pigment wurde zuerst von John und Pelletier dargestellt und mit dem Namen Anchusin oder Anchusasäure bezeichnet. — Bolley und Wydler stellten es später (1847) in größerer Reinheit dar und bezeichneten es mit dem Namen Alkannaroth.

Letztere Chemiker behandeln die zerschnittene Wurzel mit Wasser, wodurch die fremden Stoffe aufgelöst werden; die ausgelaugte Wurzel wird getrocknet und mit Alkohol behandelt. Die violetten alkoholischen Lösungen werden mit etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuert und zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstande wird der Farbstoff mit Aether ausgezogen, die Lösung mit Wasser angerührt, darauf dekantirt und zur Trockne eingedampft.

Lepage wendet Schwefelkohlenstoff statt Alkohol an. Nachdem er das Lösungsmittel abdestillirt, behandelt er den Rückstand mit 2 prozentiger Natronlauge und fällt das in dem Alkali aufgelöste Alkannaroth durch einen leichten Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure. Der Niederschlag wird alsdann nach 24 Stunden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Der Farbstoff bildet eine dunkelrothe spröde Masse von harzartigem Bruch, welche in der Wärme etwas erweicht, in Wasser sich nicht auflöst, in Alkohol und Aether dagegen mit schön blauvioletter Farbe löslich ist.

Die alkoholische Lösung wird durch Alkalien blau gefärbt und giebt mit Zinnchlorür einen violetten, mit Zinnchlorid einen carmoisinfarbenen, mit Eisenvitriol einen dunkelblauen, mit basisch essigsaurem Blei einen blaugrauen, mit Alaun einen purpurnen, mit essigsaurem Aluminium zum Kochen erhitzt, einen blauvioletten Niederschlag.

Reines Alkannaroth verändert sich nicht durch Kochen seiner alkoholischen Lösungen, während ein alkoholischer Auszug der Alkannawurzel ohne mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert zu sein, zur Trockne verdampft und einen in Wasser mit brauner Farbe theilweise löslichen Rückstand hinterläßt. Der in Wasser sich nicht lösende Theil löst sich in Aether mit grüner Farbe auf. Das grüne Pigment bildet sich nach Bolley auf Kosten des Anchusins unter Aufnahme von Wasser und Austritt von Kohlensäure.

Die Zusammensetzung des Alkannaroth ist noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellt. Bolley und Wydler geben ihm die Formel $C_{35} H_{40} O_8$, welche indeß wenig glaubhaft ist und einer näheren Kontrole bedarf.

Das Anchusin scheint schwach saure Eigenschaften zu haben. Es wird in der Kattun- und Seidenzeugdruckerei zu Violet (mit Thonerdebeize) und Grau (mit Eisenbeize) angewendet. Auf den Liter Alkohol von 35° gebraucht man 62 Gramm Alkannawurzel. Die Farben sind wenig ächt und verändern sich durch Einwirkung von Alkalien und Säuren, sowie im Sonnenlicht sehr leicht. Es wurde von Haußmann in die Zeugdruckerei eingeführt, hat aber niemals eine bedeutende Rolle gespielt und ist jetzt vollständig aufgegeben.

Es wird nur noch benutzt, um Zahntinkturen, Lackfirniß, Oel u. s. w. zu färben. Das nach dem Lepage'schen Verfahren dargestellte Anchusin färbt so stark, daß 5 Centigramm desselben hinreichend sind, um 100 Gramm Fett gehörig zu färben.

Literatur. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LIII, pag. 3; Bd. LIX, pag. 373; Bd. CXX, pag. 203; Bd. CLII, pag. 79. — Polytechnisches Centralblatt, 1859, pag. 751. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXII, pag. 141. — Chemisches Centralblatt, 1859, pag. 397. — Répertoire de chimie appliquée, Bd. I, pag. 304. — Répertoire de chimie pure, Bd. I, pag. 474. — Journal des connaissances médicales et pharmaceutiques, Bd. XXVI, pag. 315. — Archiv der Pharmacie, 1859, pag. 112. — Polytechnische Centralhalle, 1859, pag. 272. — Verhandlungen des Nieder-Oestreichischen Gewerbe-Vereins, 1859, pag. 288 und 375.

Safflor. [1])

Wilder Safran. Carthame. Safran bâtard. Safran d'Allemagne. Safflower.

Das Carthamin oder die Carthaminsäure, welche aus den Blumen einer Distelart, der Färberdistel (Carthamus tinctorius), dargestellt wird, giebt auf Seide, Baumwolle und Wolle ausgezeichnet schöne

[1]) Dingler's polytechn. Journal, Bd. III, pag. 303; Bd. LIV, pag. 374; Bd. XCIII, pag. 112; Bd. CXII, pag. 78. — Journal für praktische Chemie, Bd. XXXII, pag. 141. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LVIII, pag. 357. — Annales de chimie [1], Bd. XXVIII, pag. 312; Bd. XXX, pag. 156; Bd. XLVIII, pag. 283. — Bulletins de la Société d'encouragement, Bd. I, pag. 141; Bd. III. pag. 18; Bd. XXIII, pag. 96.

rothe Farben, welche indeß leider so unbeständig sind, daß eine Belichtung von nur wenigen Stunden ausreicht, um sie vollständig zu zerstören.

Die Färberdistel ist eine einjährige, in der Levante und in Aegypten einheimische Pflanze; angebaut wird sie in Spanien (Valencia, Granada und Andalusien), im mittleren Deutschland (Thüringen), in Italien (Romagna), in Ungarn nahe bei Debreczin, in Rußland (Astrachan, Taurien und Kaukasus), in Ostindien, Bengalen, China, Persien, auf dem Indischen Archipelagus, in Südamerika, Caracas und Mexiko.

Die Pflanze erreicht eine Höhe von 1 bis 1,5 Meter; sie hat einen einfachen aufrecht stehenden harten Stamm, der sich oben in mehrere Aeste theilt, an denen steife, gezahnte, eiförmige Blätter sitzen. Die Blume entwickelt sich im Monat Juli oder August, am äußeren Ende der Stengel; sie hat im Allgemeinen Aehnlichkeit mit den Blumen der Disteln und besteht aus einer Anhäufung von kleinen röhrenförmigen Blüthen, welche sich trichterförmig erweitern; im Anfang ist ihre Farbe gelb, später orangegelb. Man sammelt die Blumenblätter, wenn sie anfangen zu verwelken, und trocknet sie im Schatten auf Matten.

Es kommen im Handel folgende Sorten vor:

1) Aegyptischer Safflor — besteht aus den nach der Ernte in angegebener Weise behandelten Blüthen. Er wird nahe bei Kairo und in Ober-Aegypten angebaut und bildet gewöhnlich etwas feuchte, stark zusammengepreßte klumpige Massen von gleichmäßig dunkelrothbrauner Farbe und einem eigenthümlichen starken Geruch. Er kommt von Alexandrien über Livorno, Marseille, Triest und Venedig in blauer Leinewand in einem aus Rohr geflochtenen Kasten verpackt in den Handel. Das Ganze ist in grobe Packleinewand eingehüllt und mit einem Baumrindenstrick umwunden. Die Ballen wiegen 320 bis 350 Kilogramm.

2) Spanischer Safflor — stark riechende, wenig zusammengepreßte Blumen von dunkelrother Farbe, kommt von Valencia, Granada und Andalusien in den Handel.

3) Indischer Safflor — bildet kleine Kuchen oder abgeplattete runde Scheiben, die im Innern eine rosenrothe Farbe besitzen; er wird in feinem Zeug und einer Umhüllung von Rohr verpackt. Die Ballen wiegen 75 bis 150 Kilogramm.

4) Batavia-Safflor. — In Ballen zusammengepreßte Blumen von dunkelrother Farbe.

Der Aegyptische Safflor ist der reichste; er enthält nahezu dreimal so viel Farbstoff als die andern; auch der indische und chinesische Safflor ist sehr geschätzt.

Man kann die Qualität des Produktes schon an seiner Nüance erkennen, welche schön lebhaft sein muß; ist die Farbe trübe, so ist dies ein Anzeichen, daß das Präparat schlecht zubereitet ist.

Zusammensetzung des Safflors.

Der Safflor enthält drei Farbstoffe, nämlich:

1) Zwei gelbe, von denen der eine in reinem und angesäuertem Wasser, der andere nur in einem alkalihaltigen Wasser löslich ist.

2) Einen rothen Farbstoff, die Carthaminsäure. Es ist die interessanteste Verbindung, welche auch bei dem Färben Verwendung findet.

Die Menge der gelben, in Wasser unlöslichen Substanz steht im umgekehrten Verhältniß zu der des Carthamins.

Salvétat hat bei der Analyse des Safflors folgende Bestandtheile in demselben aufgefunden:

1) Gelber in Wasser löslicher Farbstoff mit schwefelsauren Salzen	von	26,1	bis	36,0
2) Carthamin	=	0,3	=	0,6
3) Extraktivstoff	=	3,6	=	6,5
4) Albumin	=	1,5	=	8,0
5) Pflanzenwachs	=	0,6	=	1,5
6) Holzfaser	=	38,4	=	56,0

Zu diesen Körpern muß noch eine gewisse Menge Pektinstoffe hinzugerechnet werden; ferner:

7) Kieselsäure	von	1,0	bis	8,4
8) Eisenoxyd und Thonerde	=	0,4	=	1,6
9) Manganoxyd	=	0,1	=	0,5

Durch Behandlung mit Wasser kann man also aus dem Safflor die in ziemlich großer Menge vorhandene gelbe Substanz, die Salze und das Albumin extrahiren. Die gelbe Verbindung erhält man, indem man den mit Essigsäure angesäuerten wässrigen Auszug mit essigsaurem Blei fällt, das Filtrat mit Ammoniak versetzt und den erhaltenen Niederschlag nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Schließlich wird die durch Abfiltriren von dem aus-

geschiedenen schwefelsauren Blei befreite Flüssigkeit bei Luftabschluß in einer Retorte eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgelaugt und im luftleeren Raume verdunstet. Aus der zurückbleibenden Masse läßt sich die Verbindung durch Wasser ausziehen. Die Lösung reagirt sauer, besitzt einen bittern Geschmack und verändert sich leicht beim Erhitzen an der Luft.

Für die Praxis hat die gelbe Substanz kein Interesse; ihre Erwähnung geschieht nur aus dem Grunde, um auf ihre Anwesenheit im Safflor aufmerksam zu machen. Man muß diese Verbindung nämlich, bevor man den Safflor zum Färben benutzt, so vollständig wie möglich zu entfernen suchen; eine Vernachlässigung dieser Vorschriftsmaßregel würde ohnfehlbar die Reinheit der Nüancen, namentlich auf thierischen Fasern beeinträchtigen.

Zur Darstellung des reinen Carthamins oder der Carthaminsäure kann man die Unlöslichkeit dieser Verbindung in reinem Wasser und ihre Löslichkeit in einer Lösung eines Alkalis (kohlensaures, borsaures, phosphorsaures Natrium) benutzen.

Man behandelt den Safflor, nachdem man denselben durch länger fortgesetztes Auswaschen mit Wasser von dem gelben Pigment befreit, mit einer kalten und verdünnten Lösung von Sodasalz (15 Prozent) und preßt hiernach aus. Säuert man die so erhaltene klare gelbe Flüssigkeit an, so wird die Carthaminsäure zwar gefällt, allein sie enthält alsdann eine große Menge von fremden Stoffen (Pektinsäure), von welcher sie sich schwierig reinigen läßt. Taucht man hingegen in die klare Flüssigkeit, in welcher das Pigment mit Natron verbunden aufgelöst ist, vor der Neutralisation Streifen von Kattun oder Baumwolle und fügt dann erst die Säure hinzu, so schlägt sich die in Freiheit gesetzte Carthaminsäure sofort wegen einer eigenthümlichen Anziehungskraft der Cellulose auf dem Zeuge nieder, und hat man genug Kattun eingetaucht, so nimmt dieser sämmtlichen Farbstoff auf und färbt sich dunkelroth. Das in angesäuertem Wasser gut ausgewaschene Zeug wird mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natrium behandelt, in welchem sich die Carthaminsäure auflöst. Die Lösung des reinen carthaminsauren Natriums giebt beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Weinsteinsäure einen flockigen Niederschlag von schön dunkelrother Farbe, welchen man auf einem Filtrum sammelt und auswäscht. Um die Säure vollkommen rein zu erhalten, löst man den Niederschlag in Alkohol auf, konzentrirt denselben möglichst stark und gießt diese Lösung in Wasser, worauf man den Niederschlag abfiltrirt und auswäscht.

Bei dieser Darstellungsmethode muß man darauf achten, nicht zu starke alkalische Laugen anzuwenden und die Lösungen nicht zu lange Zeit sich selbst zu überlassen, weil ohne diese Vorsichtsmaßregeln der Farbstoff leicht eine vollständige Veränderung erleidet.

Die auf diese Weise erhaltene teigförmige Carthaminsäure kommt in Wasser suspendirt in den Handel. Dieses Präparat ist zum Anstellen der Farbebäder sehr bequem und liefert sehr gute Resultate.

Trocknet man den Teig auf Blättern von Kartonpapier, auf Glasplatten, gefirnißtem Porzellan oder irgend einer andern glatt polirten Fläche, so erhält man dünne Krusten, welche im reflektirten Lichte kantharidenartig, goldgelb mit grünlichem Schimmer, im durchgehenden Lichte purpurroth, also vollständig wie Fuchsin aussehen. Das so erhaltene Pigment führt den Namen Tassen- oder Tellerroth (Rouge en assiettes, Rouge en tasses). Das Pulver besitzt eine sehr schön rothe Farbe. Reibt man es in Wasser und Talk sehr fein und trocknet es auf Porzellan- oder Papierplatten, so erhält man ein Roth, welches als Schminke gebraucht wird (Rouge en feuille, Rouge d'Espagne, Rouge de Portugal).

Die Carthaminsäure löst sich nicht in Aether, sehr wenig in Wasser; in kaltem Alkohol ist sie mit schön rosenrother, in heißem mit orangerother Farbe löslich. Die Lösung kann direkt zum Färben benutzt werden.

Durch Kochen mit Wasser und Alkohol wird sie verändert; in konzentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe auf, und wird durch Wasser aus dieser Lösung nicht gefällt. Salpetersäure und wässrige schweflige Säure lösen sie mit gelber Farbe auf.

Das Carthamin verhält sich vollkommen wie eine Säure. Die carthaminsauren Alkalien sind gelb oder orangegelb, aus den Lösungen derselben wird durch eine Säure das Carthamin gefällt.

Das carthaminsaure Ammonium giebt mit

Zinnchlorid — gelbbraunen Niederschlag,
Eisenchlorid — rothbraunen Niederschlag,
Quecksilberchlorid — rothen Niederschlag.

Nach Schlieper[1]) ist die Zusammensetzung der gelben löslichen Substanz $C_{16}H_{20}O_{10}$; die der Carthaminsäure entspricht der Formel $C_{14}H_{16}O_{7}$. Diese Zahlen bedürfen noch einer genaueren Kontrole.

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LVIII, pag. 357.

Vor der Entdeckung der Anilinfarben wurde der Safflor sehr häufig benutzt, um Wolle, Seide und selbst Baumwolle rosenroth, ponceau, feuerroth, kirschroth und hochroth zu färben; aber so schön die Farben auch ausfallen, so sind sie doch sehr vergänglich, weshalb man von dem Safflor jetzt kaum noch Gebrauch macht.

Bei der Baumwollenfärberei schlägt man den zur Darstellung von Carthaminsäure angegebenen Weg ein. (Man bindet den Safflor in einen Sack und wäscht ihn zur Entfernung der gelben Substanz mit schwach Essigsäure haltigem Wasser aus, preßt aus und wiederholt das Auswaschen und Auspressen noch mehrmals. Darauf behandelt man den Safflor mit einem gleichen Gewicht Wasser, in welchem 15 Prozent reines krystallisirtes Sodasalz aufgelöst sind. In diese Lösung taucht man das Garn oder das Gewebe ein und neutralisirt das Alkali durch einen geringen Ueberschuß von Citronensaft, Auflösung von Citronensäure oder Weinsteinsäure. Um die rothe Nüance reiner zu haben, werden die Zeuge in essigsäurehaltigem Wasser ausgespült.) Seide und Wolle nehmen nicht blos den rothen, sondern auch den gelben Farbstoff an. Es ist deshalb hier von großer Wichtigkeit, um reine rothe Farbtöne zu erhalten, ein reines, von dem gelben Pigment vollständig freies Carthamin anzuwenden, welches, wie oben beschrieben, aus der Lösung mit Baumwolle gefällt ist. Bisweilen grundirt man die Gewebe mit Orleans oder setzt dem Farbebade ½ Orseille hinzu.

Die Färbekraft des Carthamins ersieht man aus einem Versuch, indem man eine gleiche Menge Baumwolle mit einem bestimmten Gewicht Farbstoff färbt und die Nüance mit einem mustergiltigen Produkt vergleicht.

Das Carthamin kann sehr leicht auf den Geweben nachgewiesen werden. Befeuchtet man dasselbe mit einem Tropfen einer alkalischen Lösung, so entsteht ein gelber Fleck und die Farbe verschwindet bei längerem Waschen vollständig. Die Entfärbung erfolgt so vollständig, daß man auf diese Art weiße Zeichnungen auf rothem Grunde darstellen kann. Verdünnte Säuren verändern die Farbe nicht, Chlor, sowie schweflige Säure zerstören sie augenblicklich.

Chika (Caraguru, Curuguru).

Mit diesem Namen bezeichnet man einen rothen Farbstoff, welcher von den Indianern am Orinoko und Rio Meta zum Rothfärben der

Haut benutzt wird.[1]) Die Wilden verwenden zu diesem Zweck zwei Farbstoffe: 1) der eine, von dem beim Orleans die Rede sein soll, wird aus der Bixa orellana dargestellt; 2) der andere, die Chika, wird aus den Blättern einer Pflanze aus der Familie der Bignoniaceen, dem Chikatrompetenbaum (Bignonia Chica) bereitet. Diese Pflanze klettert gern auf die höchsten Bäume und heftet sich daran mit Ranken an. Die zweilippigen Blüthen sind einen Zoll lang, schön violet gefärbt und stehen zu zweien oder dreien beisammen. Die Blätter sind doppelt gefiedert und schön grün und werden beim Trocknen roth. Beim Kauen färben sie den Speichel roth.

Die Indianer lassen die Blätter längere Zeit mit Wasser kochen, filtriren die Flüssigkeit, in welcher der rothe Farbstoff suspendirt ist, durch ein grobes Sieb und setzen einige Stücke von der Rinde eines Baumes hinzu, welchen sie Arayana nennen, wodurch das Pigment gefällt wird. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in Kuchen geformt und getrocknet.

Der Farbstoff kommt als eine geruch- und geschmacklose zinnoberrothe Masse in runden, mit Bastgewebe und mit Schnüren umwundenen faustgroßen Ballen in den Handel; er ist schwerer als Wasser, beschmutzt die Finger und nimmt beim Reiben einen schönen metallischen Glanz an. Beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne zu schmelzen; angezündet verbrennt er mit Flamme und hinterläßt eine graue Asche.

Das Chikaroth ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol und Aether und in heißem Terpentinöl auf. Die alkoholische Lösung besitzt eine schön rubinrothe Farbe und wird in der Kälte durch Wasser nicht gefällt.

Alkalien lösen es mit braunrother Farbe ohne Zersetzung auf, die Lösung wird durch Säuren gefällt. Es ist in Ammoniak und kohlensaurem Kalium mit orange oder orangerother, in konzentrirter Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure mit rothbrauner Farbe löslich. Chlor färbt dasselbe hellbraun. Verdünnte Schwefelsäure giebt namentlich beim Erwärmen eine orangefarbene Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten eine körnige, orangerothe, nicht krystallinische Masse abscheidet; Ammoniak giebt darin einen dunkelpurpurrothen Niederschlag.

[1]) Annales de chimie et de physique, [2], Bd. XXVII, pag. 315. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. XVI, pag. 139; Bd. XCI, pag. 492; Bd. CXLVII, pag. 466. — Journal für prakt. Chemie, Bd. LXXI, pag. 198. — Polytechnisches Centralblatt, 1857, pag. 1443. — Chemisches Centralblatt, 1857, pag. 153. — Martino, Grundriß der Pharmacognosie des Pflanzenreichs, 1832, pag. 299.

Behandelt man es in einem verschlossenen Gefäße mit einer Mischung von Zucker und einem Alkali, so wird es reduzirt und liefert eine violette Flüssigkeit, welche sich an der Luft augenblicklich bräunt und aus welcher Chlorwasserstoffsäure orangerothe Flocken ausfällt. Salpetersäure wirkt auf die Chika ein und verwandelt sie in eine Mischung von Oxalsäure, Pikrinsäure, Anissäure und Cyanwasserstoffsäure.

Zum Färben von Kattun benutzt, giebt es orangegelbe Farben. Nach Boussingault, welcher sich mit diesem Stoff besonders beschäftigt hat, enthält es keinen Stickstoff.

Erdmann stellt für dasselbe die Formel $C_8 H_8 O_3$ auf, wonach es also der Anissäure isomer wäre. Derselbe Chemiker giebt an, daß seine Versuche, die Chika zum Färben von Geweben zu verwenden, keine genügenden Resultate ergeben hätten. Es scheint indessen schon lange Zeit zum Färben von Wolle und Seide in Roth und Gelb sowol in Nordamerika wie in Europa benutzt zu werden.

Farbstoffe aus dem Sorgho. [1]

Das chinesische Zuckerrohr oder der Sorgho, eine Pflanze aus der Familie der Gramineen, wurde im Jahre 1853 aus China nach Europa gebracht und wird sowol in Deutschland wie in Frankreich wegen seines bedeutenden Zuckergehaltes und weil es mehrere Farbstoffe liefern kann, im Großen angebaut.

Das Mark des Sorgho giebt nach dem Auspressen und Gähren oder nach einer Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure einen rothen Farbstoff, den Sorghocarmin oder das Purpurolein.

Die Hülle der Früchte enthält nach Sicard, Itier und Joulie zwei andere rothe Pigmente, das Sorghotin und das Sorghin.

Winter stellt aus dem entblätterten Stengel der Pflanze einen rothen Farbstoff dar, welcher Badisches Roth genannt wird. Zu diesem Zweck werden die ausgepreßten Stengel in Haufen der Gährung unterworfen, bis sie eine rothbraune Farbe angenommen haben, hierauf getrocknet und mit kaltem Wasser behandelt, nachdem man sie in kleinere Stücke zerstampft hat; schließlich laugt man sie mit verdünnter Natronlauge aus, wodurch der Farbstoff aufgelöst und aus dieser Lösung

[1]) Bulletins de la Société d'encouragement, Bd. LVIII, pag. 378. — Répertoire de chimie appliquée, Bd. I, pag. 428. — Polytechnisches Notizblatt, 1859, pag. 209. — Comptes rendus, Bd. XLIV, pag. 19 und 141. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLIV, pag. 159. — Polytechn. Centralblatt, 1859, pag. 1386. — Chemisches Centralblatt, 1859, pag. 872.

durch verdünnte Schwefelsäure in rothen Flocken gefällt wird. Diese Substanz ist in Alkohol, schwachen Säuren und alkalischen Lösungen löslich. Um sie auf Wolle oder Seide zu befestigen, wendet man Zinnmordants an; sie giebt eine rothe Farbe, welche gegen Licht und Seife ziemlich beständig ist. Die Anwendung des gegohrenen Sorgho zum Färben ist auch den Chinesen bekannt.

Die Rinde der Sorghostengel enthält noch einen gelben Farbstoff, das Xantholeïn.

Rosa, rothe und blaue Farbstoffe der Blumen.

Die Farbstoffe, durch welche die Mehrzahl der Blumen ihre schöne und lebhafte Farbe erhalten, sind ungemein leicht veränderlich und unbeständig; auch sind sie nur in sehr geringen Mengen in den Blumen vorhanden. Ihr Studium ist deshalb mit großen Schwierigkeiten verknüpft; beim Färben und Zeugdruck finden sie keine Verwendung.

Fremy und Cloez[1]), welche sich neuerdings mit diesem bisher von der Chemie wenig bearbeiteten Gegenstand beschäftigt haben, nehmen die Existenz von drei Verbindungen an: 1) das Cyanin oder der blaue Farbstoff; 2) der rothe Farbstoff, welcher identisch mit dem Cyanin oder eine Modifikation desselben ist und sich nur dadurch unterscheidet, daß er durch eine Säure geröthet ist, welche von der Zusammensetzung des Pflanzensaftes herrührt; 3) zwei gelbe Substanzen, von denen die eine unlöslich, das Xanthin, die andere löslich ist, das Xantheïn.

Cyanin. — Zur Darstellung dieser Verbindung behandelt man die Blumenblätter der blauen Kornblume, des Veilchens oder der Schwertlilie zuerst mit kochendem Alkohol. Die Blume entfärbt sich und die Flüssigkeit nimmt ein schön blaue Farbe an.

Nach und nach färbt sich diese Lösung gelbbraun, in Folge einer wirklichen Reduktion. Durch Schütteln mit Luft stellt sich die ursprüngliche Farbe schnell wieder her. Bei öfterer Wiederholung dieses Versuches wird indessen das Cyanin zerstört.

Die alkoholische Flüssigkeit wird verdampft und der Rückstand

[1]) Dingler's polytechn. Journal, Bd. CXXXII, pag. 377. — Journal für prakt. Chemie, Bd. LXXXIX, pag. 491. — Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. XXXIX, pag. 194. — Bulletins de la Société chimique, 2. Série, Bd. I, pag. 56.



mit Wasser behandelt. Hierdurch werden die blauen Farbstoffe aufgelöst, während die fetten und harzartigen Substanzen ungelöst zurückbleiben. Der Auszug wird mit neutralem essigsauren Blei gefällt und der schön grüne Niederschlag nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Man filtrirt das Schwefelblei ab, dampft das Filtrat ein, laugt mit absolutem Alkohol aus und fällt das Cyanin mit Aether.

Das Cyanin krystallisirt nicht, ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Säuren und saure Salze wird es augenblicklich roth, durch Alkalien grün gefärbt. — Reduzirende Stoffe, wie Natriumamalgam, Zink, Salzsäure u. s. w. entfärben das Cyanin; durch Sauerstoff wird die Farbe wiederhergestellt.

Morat hat ebenfalls aus den blauen Kornblumen durch Auslaugen mit absolutem Alkohol eine schöne blaue Substanz dargestellt.

Der rosenrothe Farbstoff der Blumen wird auf ähnliche Weise dargestellt; er besitzt, wenn er isolirt ist, alle Eigenschaften des Cyanins.

Nach Cloez und Fremy besitzen alle roth oder rosa gefärbten Blumen eine saure Reaktion, während die blauen Blumen neutral sind.

Gewisse rosenrothe Blumen, wie Malven und namentlich Hibiscus syriacus, nehmen beim Verwelken erst eine blaue, dann eine grüne Farbe an. Diese Erscheinung läßt sich durch die Annahme erklären, daß eine stickstoffhaltige Substanz sich theilweise zersetzt, und daß sich hierbei Spuren von Ammoniak entwickeln, welche zuerst die Säure neutralisiren und als Alkali auf das Pflanzenpigment einwirken. Bei sehr schnellem Trocknen, welches die Anwesenheit von Kohlensäure ausschließt, kann die Farbe ebenfalls aus Roth in Violet übergehen.

Die rosenrothen, violetten oder blauen Farben verdanken ihre Färbung also ein und derselben Substanz, welche nur durch den Pflanzensaft verschieden modifizirt wurde.

Die scharlachroth gefärbten Blumen enthalten außer dem Cyanin noch gelbe Farbstoffe.

Filhol hat erkannt, daß die bald blaue, bald grüne Färbung, welche diese Blumen bei der Einwirkung von Alkalien annehmen, von demselben Farbstoff herrührt, und daß die beobachteten Verschiedenheiten von der Anwesenheit fremder Substanzen abhängen.

Gewisse rothe Blumen, z. B. die der Aloë, enthalten an Stelle des Cyanins einen in Wasser wenig löslichen, in Alkohol löslichen Stoff, dessen Farbe durch Säuren und Alkalien nicht verändert wird.

Das Cyanin scheint sich in seinen äußeren Eigenschaften wegen seiner geringen Beständigkeit dem Roseocyanin zu nähern, welches sich durch Einwirkung von Borsäure auf das Curcumin bildet.

Auch das von Stein durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Quercetin und Meletin dargestellte Paracarthamin zeigt in mancher Hinsicht große Analogien mit dem Cyanin.

Farbstoff der Malven.

Die Blumenblätter der Althaea rosea oder der schwarzen Malve, einer Pflanze aus der Familie der Malvaceen, enthalten einen in Alkohol und Wasser leicht, in Aether weniger löslichen Farbstoff.

Die wässrige Lösung, welche aus den vom Kelch und Stiel befreiten Blüthen dargestellt ist, ist rothviolet und wird durch Säuren carmoisinroth, durch Alkalien grün. — Der alkoholische Auszug ist purpurroth und hinterläßt nach dem Verdampfen einen dunklen stickstofffreien Rückstand.

Mit Eisen mordancirte Baumwolle färbt sich in einer wässrigen Lösung der Malvenblumen schwarzblau oder blau. Mit einem Thonerdemordant wird die Farbe veilchenblau, mit einem Zinnmordant bläulichviolet:

Mit Zinnchlorid mordancirte Wolle färbt sich dunkelviolet, mit Eisen nimmt sie eine schwärzlichblaue oder graue Farbe an; mit Thonerde wird die Farbe grau oder bläulichviolet; mit Antimonsalzen erhält man eine blauviolette Farbe. Seide färbt sich mit Zinnsalzen violet.

Zum Drucken ist es am besten, einen alkoholischen Auszug anzuwenden, der in einem Extraktionsapparat dargestellt ist.

Die aus den Malven dargestellten Farben sind ächter als die aus Campecheholz, doch bleichen sie mit der Zeit und vertragen das Waschen mit Seifenwasser nicht.

Dieses neue Pigment, welches ursprünglich zur künstlichen Färbung des Weins angewendet wurde, ist seit einigen Jahren zum Färben und Drucken in Deutschland und namentlich in Bayern verwendet worden.

Im Allgemeinen ist dieser Farbstoff nur von untergeordneter Wichtigkeit.

Literatur. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLI, pag. 468. — Bulletins de la Société d'encouragement, Bd. LVIII, pag. 332. — Répertoire de chimie appliquée, Bd. I, pag. 340. — Polytechnisches Centralblatt, 1860, pag. 1540. — Polytechn. Notizblatt, 1861, pag. 26. — Bayersches Kunst- und Gewerbeblatt, 1861, pag. 133.



Sooranjee. Wurzel von Morinda citrifolia.

Die Wurzel wurde zuerst aus Indien nach Glasgow eingeführt. Sie bildet kleine Bruchstücke von 2 bis 8 Centimeter Länge und 5 bis 10 Millimeter Dicke, welche außen braun, im Innern gelb sind.

Das Pigment ist ausschließlich in der Rinde konzentrirt. Es ist orangegelb und heißt Morindin. Man stellt es dar, indem man die Rinde der Wurzel mit kochendem Alkohol auszieht und die Lösung erkalten läßt, wobei sich der Farbstoff in unreinen Flocken abscheidet, welche noch mit einer rothen Substanz vermischt sind.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 50prozentigem Weingeist und schließlich aus Alkohol, welcher mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, reinigt man das Produkt, welches alsdann in kleinen seidenglänzenden, schwefelgelben Nadeln krystallisirt.

Das Morindin ist in kaltem Wasser wenig, mehr in kochendem Wasser löslich, aus welcher Lösung es sich als eine gelatinöse Masse abscheidet. In kaltem Alkohol löst es sich wenig, leichter in heißem, namentlich verdünntem Alkohol, in Aether ist es unlöslich.

Die wässrigen Lösungen werden durch Alkalien orange gefärbt. Mit Baryt und Kalk geben sie einen rothen, mit essigsaurem Blei einen carmoisinfarbenen, mit Eisenchlorid und Ammoniak einen braunen, mit Alaun und Ammoniak einen röthlich gelben Niederschlag.

In konzentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkler Purpurfarbe auf; nach Verlauf von 24 Stunden giebt die Flüssigkeit mit Wasser einen gelben, in Wasser unlöslichen, in Ammoniak mit violetter Farbe löslichen Niederschlag. Beim Erhitzen schmilzt es, geräth ins Kochen und stößt orangefarbene Dämpfe aus, welche sich in feinen rothen Nadeln verdichten, und ebenfalls unlöslich in Wasser, in Alkalien mit dunkelvioletter Farbe löslich sind. Dieser Körper, welchen Anderson Morindon nennt, scheint derselbe zu sein wie derjenige, welcher sich durch Einwirkung von Schwefelsäure bildet. Die ammoniakalische Lösung des Moridons giebt mit Alaun einen rothen Lack und wird durch Barytwasser blau gefällt. — Salpetersäure löst das Morindin in der Kälte auf und wirkt beim Erhitzen auf dasselbe ein.

Rochleder ist der Ansicht, daß das Morindin mit der Ruberythrinsäure, das Morindon mit dem Alizarin identisch ist.

Es wäre von Interesse, wenn diese Annahme bestätigt würde; die Analysen von Anderson stehen jedoch mit derselben nicht in Einklang.

Das Morindon enthält nach ihm:

Kohlenstoff 65,81
Wasserstoff 4,18

Diese Zahlen stimmen weit besser mit der von Schützenberger für das Purpurin aufgestellten Formel, welche folgende Zahlenwerthe erfordert:

Kohlenstoff 65,6
Wasserstoff 3,2

Die Ergebnisse der Analyse des Morindins nähern sich sehr denen der Ruberythrinsäure:

Kohlenstoff 55,40
Wasserstoff 5,08

Der Farbstoff des Sooranjee färbt die auf die gewöhnliche Weise mordancirten Gewebe nicht; auf den zu Türkischroth präparirten Zeugen erhält man zwar eine ächte, aber wenig lebhafte rothbraune Farbe.

In Indien ist diese Substanz schon lange in Gebrauch. Das Gewebe wird mit einer Emulsion von Sesamöl in kohlensaurem Natrium präparirt und an der Sonne getrocknet und darauf mit Sooranjee, welches mit Sesamöl vermischt ist, gefärbt. Es nimmt hierdurch eine ächte rothe Farbe an.

In der europäischen Industrie hat dieser Farbstoff noch keine Aufnahme gefunden.

Literatur. — Anderson, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXI, pag. 216. — Journal für praktische Chemie, Bd. XLVII, pag. 431. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXIV, pag. 209. — Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, 1848, pag. 748.

Farbstoff des Weins oder Oenolin.

Der rothe Farbstoff des Weins ist von Glénard untersucht worden.[1]) Man kann denselben durch Behandlung des rothen Weins mit basisch essigsaurem Blei abscheiden.

[1]) Journal de pharmacie et de chimie, Bd. XXXV, pag. 113. — Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. XLVII, pag. 268; Bd. LVIII, pag. 268. — Annales de chimie et de physique (3), Bd. LIV, pag. 366. — Répertoire de chimie appliquée, Bd. IV, pag. 328; Bd. I, pag. 32. — Répertoire de chimie pure, Bd. II, pag. 306. — Polytechnisches Centralblatt, 1858, pag. 1453. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CL, pag. 335. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXXV, pag. 317.

Der blaue Niederschlag wird mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Man bringt ihn in einen Verdrängungsapparat und behandelt ihn mit wasserfreiem, mit trocknem Chlorwasserstoffsäuregas gesättigten Aether, nimmt jedoch nicht mehr, als zur Verwandlung des Bleioxyds des Niederschlags in Chlorblei erforderlich ist; der abfließende Aether hat eine braungelbe Farbe und eine saure Reaktion.

Das Waschen mit Aether wird so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr zeigt. Der schön rothe Rückstand wird mit Alkohol bei 36° digerirt und der alkoholische Auszug, welcher eine sehr intensive rothe Farbe hat, auf ein kleines Volumen eingedampft und danach mit dem 24 bis 25 fachen Volumen Wasser vermischt. Der Farbstoff fällt in rothen Flocken nieder, welche in Aether und Benzol unlöslich, wenig löslich in Wasser sind und in Alkohol sich ziemlich leicht lösen. Bei fortgesetztem Kochen in Wasser verändert er sich, wird braun und verliert seine Löslichkeit in Alkohol. Auch zur Trockne verdampfter Wein ertheilt dem Alkohol eine weinhefenbraune Farbe.

Eine Lösung des Farbstoffs in verdünntem Alkohol zeigt folgende Reaktionen.

Chlor zerstört ihn und verwandelt ihn in eine gelbe lösliche Substanz.
Kaliumhydroxyd färbt blau, später braun.
Kalkwasser giebt einen blattgelben Niederschlag.
Zweifach kohlensaures Natrium — blaue Färbung.
Chlorcalcium — blaue Färbung.
Alaun — die Farbe wird hellroth.
Chlorwasserstoffsäure — verändert die Lösung nicht.
Salpetersäure — fällt gelbe Flocken.
Essigsaures Blei — blauer Niederschlag.
Salpetersaures Blei — rothvioletter Niederschlag.
Essigsaures Kupfer — kastanienbrauner Niederschlag.

Glénard stellt für den rothen Farbstoff die Formel auf

$$C_{10} H_{10} O_5 .$$

Man hat auch im Wein noch eine blaue Substanz aufgefunden, welche in Essigsäureäther und Buttersäureäther mit schön blauer Farbe löslich ist und durch Ammoniak erst grün, danach braun gefärbt wird.

Viele Chemiker halten diesen Stoff für identisch mit dem Cyanin der Blumen (Filhol). Er ist wenig beständig und findet sich nicht in jungen Weinen.

Die Untersuchung der Farbstoffe des Weins ist nur insofern von Interesse, als es sich oft darum handelt, nachzuweisen, ob ein Wein künstlich gefärbt ist. Eine derartige Untersuchung hat indeß immer einige Schwierigkeit, da selbst die ächten Rothweine je nach dem Jahrgange, nach den verschiedenen Reben und namentlich nach dem Alter verschieden gefärbt sind.

Unter den rothen Farbstoffen des Pflanzenreiches führen wir noch folgende von untergeordneter Wichtigkeit an:

1) Rothkohl wird als Reagens auf Alkalien angewendet, wodurch er grün gefärbt wird. Es ist wahrscheinlich Cyanin.[1])
2) Klatschrose.[2])
3) Drachenblut (Sang-dragon, Dragon-blood) dunkelrothbraunes Harz kommt in Kugeln oder fingerdicken Stangen in den Handel; es stammt von mehreren Bäumen (Dracaena Draco, Pterocarpus santalinus, Pterocarpus Draco, Calamus Rotang), welche auf Borneo, Sumatra, Ceylon, in Afrika und Südamerika wachsen. Das Pulver ist schön hochroth, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Oelen auf.[3])
4) Lithospermum-Roth.[4])
5) Cinchonin-Roth.

Aus der Rinde von Lithospermum arvense (Perlhirse) zieht Alkohol ein dunkelrothes Harz aus, dessen Lösung beim Zusatz von Alkalien eine blaue Farbe annimmt. Es löst sich mit rother Farbe in Schwefelsäure auf und zeigt große Aehnlichkeit mit dem Anchusin, unterscheidet sich aber durch die Farbe der ätherischen Lösung, welche blau, nicht roth ist.

---

[1]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. XVI, pag. 268.

[2]) Ibidem, Bd. XXII, pag. 271.

[3]) Ibidem, Bd. XXVII, pag. 155. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XLIV, pag. 328. — Journal de pharmacie, Bd. XVII, pag. 225. — Comptes rendus, Bd. XVII, pag. 503; Bd. XIX, pag. 505.

[4]) Répertoire de chimie appliquée, Bd. I, pag. 209. — Archiv der Pharmacie, Bd. CXLVI, pag. 278.



Zweites Kapitel.

Gelbe Farbstoffe des Pflanzenreichs.

Das gelbe Pigment ist eins der verbreitetsten im Pflanzenreich; man kann sagen, daß es sich in fast allen Pflanzen in größerer oder geringerer Menge findet.

Unter den Pflanzen, in welchen der Farbstoff in solchen Mengen angehäuft ist, daß man sie in der Färberei verwenden kann, sind folgende die wichtigsten:

1) Quercitron-Rinde (Quercus tinctoria).
2) Die verschiedenen Arten von Gelbholz (Morus tinctoria oder Broussonetia tinctoria).
3) Fisetholz, Visetholz oder Fustikholz (fustet), Holz des Gerberbaumes (Rhus cotinus).
4) Rinde, Stengel und Früchte oder Beeren der Kreuzdorn-Arten (Rhamnus catharticus, amygdalinus, alaternus, frangula, oleoïdes, saxatilis, infectoria).
5) Chinesische Gelbschoten (Gardenia grandiflora).
6) Safranblumen (Crocus sativus).
7) Safflorblumen (Carthamus tinctoria).
8) Samenkerne und Blätter von Bixa orellana (Orleans, Rocou).
9) Rhabarberwurzel.
10) Wandflechte (Parmelia parietina).
11) Wau (Reseda luteola, Blätter und Stengel).
12) Berberitzenwurzel (Berberis vulgaris).
13) Curcumawurzel.
14) Aloë (Saft).
15) Blumen von Ginster, Kamille, Bockshorn (Foenum graecum), Scharte, Salvia colorans, Blumen der Kartoffeln, Mohrrüben, Walnußrinde, Luzerne, Blätter der Lorbeerweide, italienischen Pappel, Birnbäume, Maulbeerbäume, Buchweizen (Polygonum Fagopyrum), Spargelbeeren.

Wenn man das gelbe Pigment als eine reine, für sich bestehende Verbindung ansieht, so zeigt es sich, daß bei den verschiedenen Pflanzen die Zusammensetzung und die äußeren Eigenschaften nicht identisch sind.

Man darf indeß nicht glauben, daß einer jeden Pflanze ein eigenthümlicher Farbstoff entspricht.

Die Fortschritte der Chemie haben bewiesen, daß viele von diesen Körpern, welche aus verschiedenen Pflanzen dargestellt sind, in chemischer Hinsicht zu einander gehören, und daß andere, obwol sich in ihren physikalischen Eigenthümlichkeiten und in ihrer prozentischen Zusammensetzung einige Abweichung zeigt, dennoch einander ziemlich nahe stehen, so daß man natürliche Klassen daraus bilden kann. Diese Verwandtschaft beruht, wie wir später sehen werden, auf der Gesammtheit der Eigenschaften und Reaktionen, aus denen sich eine analoge innere Konstitution erkennen läßt.

In dieser Hinsicht zeigen die gelben Farbstoffe der Quercitron-Rinde, der Kreuzdornbeere, des Fustik, des Gelbholzes, des Waus und noch einiger anderer Pflanzen sehr große Aehnlichkeit.

Hieraus ergiebt sich, daß bei den verschiedenen Bestandtheilen, welche dieselben enthalten, der Verlauf der Operationen in der Praxis ziemlich gleich ist. Die Prozesse der Befestigung auf den Fasern sind nahezu dieselben, und die erhaltenen Farbentöne unterscheiden sich nur durch ihre Aechtheit oder durch ihre mehr oder weniger lebhaften Nüancen, welche bald mehr, bald weniger in das Orange übergehen.

Wir wollen deshalb unter Berücksichtigung dieser Aehnlichkeiten die oben erwähnten Farbstoffe in eine Gruppe unter dem Namen Quercetin-Gelb vereinigen, wodurch das Verhalten dieser Färbematerialien in chemischer wie in praktischer Hinsicht verständlicher wird.

Quercetin-Gelb.

Man findet diesen Farbstoff in den Pflanzen häufig in Form von löslichen krystallisirbaren Glukosiden, welche fähig sind, durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren sich in Glukose oder in einen analogen Körper und in eine neue Verbindung zu zerlegen, die im Allgemeinen intensiver gefärbt und in Wasser weit weniger löslich, in Alkohol aber sehr leicht löslich ist und krystallisirt erhalten werden kann.

Diese Verbindung, welche in dem Glukosidmolekül als der die Farbe hervorrufende Stoff angesehen werden muß, kann auch im freien Zustande darin auftreten; es weichen indeß hierin die verschiedenen Pflanzen von einander ab.

In seinen chemischen Eigenschaften verhält sich das Quercetin-Gelb wie eine schwache Säure, welche im Stande ist, sich mit den

Alkalien und Metalloxyden unter Wasseraustritt zu Salzen zu verbinden, und wie ein vielatomiger Alkohol, nähert sich also den Phenolen.

Die Lösungen in Alkalien sind orangefarben oder braun und verändern sich nicht sehr bei Zutritt der Luft. Mit kaustischem Ammoniak bei Luftzutritt erhitzt, verbindet es sich mit demselben und liefert ein Amid, welches sich dadurch auszeichnet, daß es an der Luft leicht Sauerstoff anzieht und sich oxydirt.

Hlasiwetz hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydroxyd oder von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung desselben eine zuckerartige Substanz, das Phloroglucin ($C_6H_6O_3$) entsteht, welche häufig noch von einer ungefärbten Säure begleitet ist.

Wirkt Natriumamalgam auf eine saure alkoholische Lösung ein, so tritt eine molekulare Umlagerung ein und es verwandelt sich in eine rothe isomere Verbindung.

Wasserfreie Essigsäure wirkt bei 140° darauf ein und liefert ein Acetylderivat, in welchem der Wasserstoff theilweise durch Acetyl ersetzt ist.

Die Quercetinglukoside oder ihr gefärbtes Derivat lassen sich auf den Gewebsfasern nur mit Hilfe von metallischen Mordants befestigen. Mit Aluminiumhydroxyd geben sie gelbe, mit Eisenmordants olivenfarbene, mit Zinnoxyd gelbe oder orangefarbene Nüancen.

Quercitron.

Das unter diesem Namen im Handel vorkommende Produkt ist die zerkleinerte Rinde einer Eiche, der Quercus nigra, digitata oder trifida oder der Quercus tinctoria, eines Baumes aus der Familie der Amentaceen. Es ist ein feingemahlenes Pulver oder auch ein Gemenge von fasriger und pulvriger Substanz von gelber oder lederartiger Farbe. —

Die schwarze Eiche erreicht eine Höhe von 25 bis 30 Meter; ihre Rinde ist außen gewöhnlich schwärzlich. Diese Färbung rührt von einer dünnen Epidermisschicht her, welche man bei der Verarbeitung sorgfältig entfernen muß. Der Baum ist in Nordamerika einheimisch und wächst in den Wäldern in ziemlich beträchtlicher Menge (Pensylvanien, Georgien, Süd-Karolina) und ist auch in Frankreich und Deutschland, namentlich in Bayern mit sehr gutem Erfolge kultivirt werden.

Die Darstellung des Quercitron ist sehr einfach. Die von der Epidermis befreite Rinde wird in Mühlen zermahlen und das Pulver

von den Fasern getrennt; die letzteren besitzen ungefähr halb soviel Farbstoff als der pulverige Theil.

Die verschiedenen Arten des Quercitrons sind: die Philadelphia-Quercitronrinde; die New-York-Quercitronrinde und die Baltimore-Quercitronrinde. [1]).

Man verdankt Bancroft die ersten Versuche (1775), dieses Produkt, das heutzutage für Färber und Kattundrucker von so großer Bedeutung ist, in der Technik zu verwenden. Bunel in Rouen hat das Produkt zuerst in Frankreich eingeführt.

Eine Abkochung von Quercitronrinde hat eine orangerothe Farbe, einen starken Geruch nach Eichenrinde, bittern adstringirenden Geschmack und reagirt sauer; bei längerem Stehen an der Luft scheidet sich jedoch der Farbstoff (Quercitrin, Quercin) in Krystallen aus, die Lösungen färben sich rothbraun und gestehen schließlich zu einer Masse, welche wie geronnenes Blut aussieht. Alkalien und alkalische Erden machen die Farbe dunkler und bewirken außerdem noch einen rothen flockigen Niederschlag.

Alaun — geringe Trübung, nach einigen Stunden ein sehr schwacher Niederschlag.

Zinnchlorür
Zinnchlorid
Essigsaures Kupfer
Essigsaures Blei
Chlorbarium
Salpetersaures Silber
} Gelbe, mehr oder weniger ins Rothe oder ins Olivengrüne übergehende Niederschläge.

Schwefelsaures Eisen(oxyd) — grüne Färbung, nachher olivenfarbiger, flockiger Niederschlag.

Konzentrirte Salpetersäure — macht die Farbe orangeroth.

Konzentrirte Schwefelsäure — löst das Quercitrin mit grünlichgelber Farbe auf.

Essigsäure — macht die Farbe heller.

Chlor — reichliche Flocken, schmutzig gelbroth, ein Ueberschuß an Chlor macht die Farbe verschwinden.

Hausenblaselösung — röthlicher, flockiger Niederschlag.

Die interessantesten Verbindungen dieser Abkochung sind:

1) eine Art Gerbsäure, welche die Eisenoxydsalze wie gewöhnliches Tannin blauschwarz färbt, aber keine Gallussäure geben kann.

[1]) Girardin, Chimie appliquée, Bd. II, pag. 583.

2) das Quercitrin.

Man schätzt den Farbenreichthum einer Quercitronsorte ab, indem man ein mordancirtes Baumwollengewebe, wie die bei Krapp angewendeten, färbt und es mit einer Probe vergleicht, die mit einem mustergiltigen Produkt gefärbt ist.

Eine blaßgelbe Farbe ist übrigens schon ein Anzeichen eines guten Produkts. — Durch Verbrennen einer kleinen Menge kann man leicht erkennen, ob mineralische Stoffe vorhanden sind, und die Bestandtheile derselben auf analytischem Wege nachweisen. — Es ist auch vortheilhaft, die Menge des in dem Produkt enthaltenen Wassers zu bestimmen.

Farbstoffe der Quercitronrinde.

Läßt man 1 Th. Quercitronrinde 15 Minuten lang mit 10 Th. Wasser kochen, so erhält man eine rothgelbe, ins Braune nüancirende Lösung, aus welcher sich nach Verlauf mehrerer Tage eine krystallinische Substanz ausscheidet, welche Chevreul Quercitrin genannt hat.

Bolley, welcher nach Chevreul die Untersuchung dieser Substanz wieder aufgenommen hat, beschreibt sie unter dem Namen Quercitrinsäure. Zur Darstellung dieses Präparats laugt er käufliches Quercitron mit 84 prozentigem Alkohol in einem Verdrängungsapparate aus. Das in der Flüssigkeit enthaltene Tannin wird durch Gelatine oder Leimlösung entfernt, die Lösung verdampft und der aus krystallinischen Krusten bestehende Rückstand durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. [1])

Gewisse Varietäten von Quercitron enthalten eine in kaltem Wasser lösliche Substanz, welche sich bei der Behandlung mit Wasser von 60° C. in Zucker und in Quercitrin spaltet.

Durch Zufall gelangte ein derartiges Produkt in die Hände von Schlumberger. Es gelang ihm, hieraus mit großer Leichtigkeit Quercitrin darzustellen, indem er einen kalt bereiteten Auszug bis auf 60° C. erhitzte. Die Flüssigkeit trübte sich, und es schied sich eine ziemlich beträchtliche Menge Quercitrin in fast reinen perlmutterglänzenden Blättchen aus.

Schützenberger hat sich seit jener Zeit vergeblich bemüht, den Versuch mit andern Quercitronsorten zu wiederholen. Vielleicht würde

[1]) Bolley, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXVII, pag. 101; Bd. CXV, pag. 57.

es besser gelingen, wenn man mit der frischen Rinde arbeitete; möglicherweise wird das Flavin, welches in Amerika nach einem nicht genau gekannten Verfahren fabrizirt wird und größtentheils aus Quercitrin besteht, auf diesem Wege dargestellt.

Als Ausgangspunkt zur Darstellung von größeren Mengen Quercitrin wählt man am besten das eben erwähnte Flavin, welches man nur mit einer ziemlich beträchtlichen Menge Wasser zum Kochen zu erhitzen und siedend heiß zu filiriren braucht; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich alsdann das reine Quercitrin in kleinen gelben, dem Musivgold ähnlichen Schuppen ab. Es löst sich in 25 Th. kochendem Wasser und in Alkohol auf, ist aber in Aether sehr wenig, nicht in kaltem Wasser löslich.

Alkalien und Ammoniak lösen es leicht mit einer gelblichgrünen Farbe; die ammoniakalische Lösung oxydirt und bräunt sich beim Zutritt der Luft.

Die wässrige Lösung von Quercitrin wird durch Barytwasser rostgelb gefällt. Alaun giebt eine schöne gelbe Farbe. Essigsaures Blei, essigsaures Kupfer und Zinnchlorür geben gelbe flockige Niederschläge.

Schwefelsaures Eisen(oxyd) färbt die Flüssigkeit olivengrün, nach einiger Zeit entsteht ein flockiger Niederschlag. Konzentrirte Schwefelsäure löst das Quercitrin auf, Salpetersäure färbt es orangeroth.

Es bildet ein hellgelbes krystallinisches geruchloses, etwas bitter schmeckendes Pulver, welches schwach sauer reagirt. Unter dem Mikroskop haben die Krystalle die Form von kleinen rektangulären Tafeln; das durch Erkalten einer wässrigen Lösung erhaltene Quercitrin hat eine sehr helle gelbe Farbe und perlmutterartigen Glanz. Beim Erhitzen giebt es ein gelbes Sublimat unter Zurücklassung eines beträchtlichen Rückstandes von Kohle.

Ueber die richtige Formel für diesen Körper herrscht noch große Unsicherheit; man hat ziemlich viele vorgeschlagen, welche im Allgemeinen aus den Resultaten der Elementaranalyse berechnet waren.

Hlasiwetz[1]) hat gezeigt, daß das Quercitron die letzten Spuren Krystallwasser erst bei sehr hohen Temperaturen verliert (bei ungefähr 200°). Jedenfalls erklären sich aus diesem Umstande, welchen

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LIII, pag. 385; Bd. LXXXII, pag. 197; Bd. CXII, pag. 107; Bd. CXXVII, pag. 362. — Journal für praktische Chemie, Bd. LVIII, pag. 399; Bd. LXXIV, pag. 8; Bd. LXXVII, pag. 34.

die meisten Untersucher nicht gekannt haben, die ziemlich beträchtlichen Abweichungen in den berechneten Zahlenwerthen.

Wir werden sofort sehen, daß das Quercitrin ein Glukosid ist, welches sich durch geeignete Behandlung in eine Art Zucker und in eine gelbe Verbindung, das Quercetin, zerlegen läßt. Die aufzustellende Formel hängt also von derjenigen ab, welche man dem Quercetin selbst giebt, weshalb wir eine weitere Besprechung bis zu dieser Gelegenheit aufschieben, indeß wir hier die Resultate der Analysen angeben, welche die genauesten zu sein scheinen.

	Bei 200° getrocknet		Unvollkommen getrocknet		
	Zwenger u. Dronke	Hlasiwetz u. Pfaundler	I	II	III
Kohlenstoff	56,0	56,2	55,7	54,1	52,4
Wasserstoff	4,6	4,5	5,2	5,2	4,9

Nach den Untersuchungen von Rigaud [1]) trübt sich eine wässrige, mit Schwefelsäure versetzte und zum Kochen erhitzte Lösung von Quercitrin und läßt selbst in der Hitze eine ziemliche Menge Flocken niederfallen, welche intensiver gelb gefärbt sind als das Quercitrin und sich in kochendem Wasser fast nicht lösen. Diesen Versuch stellt man am besten auf folgende Weise an. Man erhitzt reines Quercitrin mit Wasser, welches mit $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure versetzt ist. Sobald die Temperatur hoch genug gestiegen, löst sich das Quercitrin; bald darauf nimmt die Flüssigkeit plötzlich eine intensivere gelbe Farbe an, wird trübe, und es scheiden sich Flocken von Quercetin aus.

Die vom Quercetin abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Barium versetzt, um die Schwefelsäure zu entfernen, darauf von neuem filtrirt und abgedampft, wodurch man einen zuckerartigen Syrup erhält, welcher nach Zamminer zu einer krystallinischen Masse gesteht. Der Zucker des Quercitrin ist nicht mit Traubenzucker identisch, er dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nicht und reduzirt eine alkalische Kupferoxydauflösung weniger als jener. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6 H_{12} O_6$ (Formel der Glukose).

Hlasiwetz und Pfaundler haben andere Resultate erhalten. Der zur passenden Konsistenz eingedampfte Syrup gab nach Verlauf von wenigen Tagen schöne Krystalle, welche sowol in der Form wie in den Winkeln mit der Saccharose (Rohrzucker) übereinstimmen. Bei 18° lösen sie sich in 2,09 Th. Wasser auf und sind auch in

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XC, pag. 283.

absolutem Alkohol löslich. Der Geschmack dieser Zuckerart ist süßer als der des Traubenzuckers, die Lösungen wirken cirkularpolarisirend, und zwar wird die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts abgelenkt. (Spezifisches Drehungsvermögen = 0,0763°).

Der Zucker reduzirt alkalische Kupferoxydlösungen, ist nicht gährungsfähig und hat die Formel: $C_6H_{12}O_5 + H_2O$; er schmilzt bei 107° und verliert bei etwas höherer Temperatur (bei 110°) das Molekül Krystallwasser.

Mit einer Mischung von konzentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure giebt er einen Körper von der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6(N\acute{O}_2)_3 \\ H_9 \end{matrix}\right\} O_6$$

Er ist isomer mit dem Mannit und Dulcit und hat den Namen Isodulcit erhalten.

Hlasiwetz und Pfaundler sind der Ansicht, daß mehrere Arten von Quercitrin existiren, welche sich durch die Natur des in ihrem Molekül enthaltenen Zuckers unterscheiden. Diese Ansicht hat durchaus nichts Auffallendes und erklärt die widersprechenden Resultate, welche man bei der Untersuchung des Quercitrins erhalten hat. Das zweite Spaltungsprodukt des Quercitrins ist indessen immer konstant.

Quercetin.

Dieser Körper wurde von Rigaud entdeckt und durch Spaltung des Quercitrins, des Farbstoffes der Quercitronrinde, erhalten; außerdem findet er sich noch theils isolirt, theils als Glukosid in anderen Pflanzen. Nach Bolley[1]) kann man mit gewöhnlichem Aether aus den Kreuzbornbeeren eine gelbe Substanz ausziehen, welche durch Verdunsten des Aethers, Fällen mit Wasser, Auflösen in Alkohol und langsame Verdunstung der mit Wasser versetzten Lösung die Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften des Quercetins besitzt.

Schützenberger und Bertèche haben bei einer genaueren Untersuchung des Rhamnetins, welches man durch Spaltung des Rhamnins (Glukosid der Kreuzbornbeeren) mit verdünnter, kochender Schwefelsäure erhält, gefunden, daß dasselbe in vieler Hinsicht dem Quercetin nahe steht, ohne indessen vollkommen mit demselben identisch zu sein; es dürfte also hier wol noch die Frage sein, ob der

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXV, pag. 54.



von Bolley dargestellte Körper wirklich Quercetin und nicht Rhamnetin ist.

Rochleder und Hlasiwetz haben Quercetin aus den Blüthenknospen von Capparis spinosa dargestellt. Stein hat es in den nicht entwickelten Blüthenknospen von Sophora japonica gefunden. Nach Hlasiwetz ist das von Weiß, Kummel und Borntraeger aus den Blättern der Ruta graveolens dargestellte Rutin oder Rutinsäure mit dem Quercetin identisch.

Rochleder[1]) hat die Existenz des Quercetins in den Blumen und reifen Früchten der Roßkastanien (Aesculus Hippocastanum) nachgewiesen.

Der gelbe, von Edw. Schunck aus den Blättern und Stengeln vom Heidekorn oder Buchweizen (Polygonum fagopyrum) erhaltene gelbe Farbstoff, welchen er für identisch mit dem Rutin hält, ist gleichfalls Quercitrin.[2])

Hlasiwetz ist ferner der Ansicht, daß das Thuyin von Kawalier[3]) von dem Quercitrin ebenfalls nicht verschieden sei. Auch das von Stein durch Spaltung des Melins erhaltenen Meletin ist wahrscheinlich Quercetin. Nach Bolley und Mylius muß auch der gelbe Farbstoff des Fustikholzes als identisch mit dem Quercetin angesehen werden.[4])

Das Robinin aus den Akazienblüthen, welches von Zwenger und Dronke[5]) untersucht wurde, ist von dem Quercitrin verschieden, spaltet sich aber wie jenes in Quercetin und Zucker. Ebendasselbe Robinin findet sich auch noch in den Blüthen von Carvus mascula.[6]) Wie man aus dem eben Angeführten ersieht, sind das Quercetin und seine Glukoside im Pflanzenreiche ziemlich häufig verbreitet.

Völlig rein ist das Quercetin ein krystallinisches, aus kleinen mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver von sehr schöner citronengelber Farbe, welche weit tiefer als die des Quercitrins ist. Es ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser unlöslich, kaum löslich in kochendem Wasser. Die Menge des beim Erkalten einer kochenden

[1]) Chemisches Centralblatt, Neue Reihe, Bd. IV, pag. 162. — Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften, Bd. XXIII, pag. 365. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXII, pag. 113.

[2]) Chemical Gazette, No. 399, pag. 20.

[3]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. XXIX, pag. 10.

[4]) Schweizerische polytechnische Zeitschrift, Bd. IX, pag. 22.

[5]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Supplementband I, pag. 257.

[6]) Journal für praktische Chemie, Bd. LXXXVIII, pag. 280.



Lösung sich ausscheidenden Krystallpulvers ist nur unbedeutend, während es bei dem Rhamnetin bis auf 0,653 Gramm pro Liter steigt. In Alkohol ist es sehr leicht löslich und krystallisirt nur erst dann leicht, wenn man eine genügende Menge Wasser hinzusetzt. In heißer Essigsäure ist es ebenfalls löslich. In Alkalien löst es sich mit orangegelber Farbe leicht auf und wird aus dieser Lösung auf Zusatz einer Säure ohne Veränderung wieder ausgefällt. Die ammoniakalische Lösung bräunt sich an der Luft. Die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Blei, Baryt- oder Kalkwasser orangegelbe Niederschläge. Durch Zinnchlorür nimmt es eine orangefarbene, durch Eisenchlorid eine grüne Farbe an.

Leitet man einen Strom von Chlor in Wasser, in welchem Quercetin suspendirt ist, so löst es sich unter Oxydation auf. Behandelt man es mit Chlor allein, so wird es orangefarben und giebt wahrscheinlich Chlorsubstitutionsprodukte.

Gewöhnliche heiße und rauchende Salpetersäure wirken auf das Quercetin unter Entwicklung von röthlichen Dämpfen ein. Eine alkoholische Lösung des Quercetins wird durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam, Schwefelsäure und Zink u. s. w.) reduzirt und entfärbt.

Behandelt man es mit konzentrirter Schwefelsäure bei 50° oder 60° oder noch besser mit rauchender Schwefelsäure, so löst sich das Quercetin auf und giebt eine gelbe Sulfosäure, welche in Wasser löslich ist, einen sauren Geschmack besitzt und fähig ist, Wolle direkt ohne Mitwirkung von Mordants gelb zu färben.

Das Quercetin erträgt eine Temperatur von 350°, ohne sich zu zersetzen; bei weiterem Erhitzen zerlegt es sich, ohne sich zu verflüchtigen. Das Krystallwasser hält es sehr energisch zurück. 100 Th. bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Quercetin verlieren bei 120° 11,5 Theile Wasser; um es vollständig zu trocknen, muß man eine Temperatur von mindestens 200° anwenden.

Nach den neuesten Analysen von Hlasiwetz und Stein enthält das bei 200° getrocknete Quercetin:

	I.	II.
Kohlenstoff . . .	60,3	60,0
Wasserstoff . . .	3,7	3,9

Gestützt auf seine schönen Versuche über die Spaltung des Quercetins in Phloroglucin ($C_6H_6O_3$) und in Quercetinsäure ($C_{15}H_{10}O_7$) (s. weiter unten) stellt Hlasiwetz für dasselbe die For-

mel $C_{27} H_{18} O_{12}$ auf, welche 60,7 Kohlenstoff und 3,4 Wasserstoff erfordert.

Die von Schützenberger und Bertèche vorgeschlagene Formel ($C_{11} H_8 O_5$) steht etwas mehr mit den bei der Analyse erhaltenen Resultaten im Einklang (Kohlenstoff 60,0; Wasserstoff 3,8). Ist diese letztere Formel richtig, so würde das Quercetin ein niederes Homologes des Rhamnetins ($C_{12} H_{10} O_5$) sein.

Erhitzt man das Quercetin mit wasserfreier Essigsäure

$$\left.\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix}\right\} O$$

so erhält man ein krystallisirendes Acetylderivat, bei welchem in der Formel $C_{11} H_8 O_5$ drei oder vier Atome des einwerthigen Radikals ($C_2 H_3 O$) an die Stelle von 3 oder 4 Atomen Wasserstoff getreten sind. Nimmt man die Formel $C_{27} H_{18} O_{12}$ an, so würde es ein Substitutionsprodukt höheren Grades sein.

Rigaud hatte den Ausdruck $C_{24} H_{19} O_{11}$ angenommen, welcher 59,75 Kohlenstoff und 3,73 Wasserstoff erfordert. Würtz hat $C_{18} H_{10} O_6$ vorgeschlagen (Kohlenstoff 58,5, Wasserstoff 3,8).

Das Quercetin kann sich mit Kali, Natron und Zinkoxyd verbinden.

Aus einer konzentrirten und heißen Lösung von 1 Th. Quercetin und 3 Th. kohlensaurem Kalium scheiden sich gelbe, sehr feine und sehr veränderliche Krystallnadeln aus, welche von der anhängenden Mutterlauge durch Auspressen zwischen Filtrirpapier befreit werden. Diese Krystalle können in Wasser, sofern man nicht kohlensaures Kalium hinzusetzt, nicht ohne Zersetzung aufgelöst werden und verändern sich nach und nach an der Luft und beim Trocknen. — Bei Anwendung von 5 Th. Natron und 1 Th. Quercetin erhält man eine Natriumverbindung.

Hlasiwetz giebt diesen beiden Verbindungen die Formeln:

$$C_{27} H_{16} K_2 O_{13}; \qquad C_{27} H_{18} Na_2 O_{13}.$$

Die Ausdrücke $C_{11} H_7 KO_5$ und $C_{11} H_7 NaO_5$ stehen mit den analytischen Resultaten ebenfalls sehr gut in Einklang.

Durch genauere Untersuchung der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf das Quercetin haben Hlasiwetz und Pfaundler sehr eigenthümliche Resultate erhalten, die fähig sind, einiges Licht auf die innere Konstitution dieses Körpers zu werfen. Bei der Behandlung mit einer heißen Lösung von Kaliumhydroxyd spaltet sich das Quercetin in eine zuckerartige Verbindung, das Phloroglucin, und in andere

Produkte, welche je nach der Temperatur und der Dauer des Versuches verschieden sind. Setzt man 1 Th. Quercetin zu einer kochenden Lösung von 3 Th. Kaliumhydroxyd und 1 Th. Wasser und dampft die Lösung in einer Silberschale möglichst schnell ab, so giebt nach einiger Zeit eine aus der Masse genommene Probe in einer Porzellanschale mit etwas Wasser angerührt eine Lösung, die bei Luftzutritt eine rothe Farbe annimmt. Chlorwasserstoffsäure entfärbt die Flüssigkeit und giebt einen gelben flockigen Niederschlag.

In diesem Augenblick sind drei Körper in der Masse enthalten: 1) das Phloroglucin; 2) die Quercetinsäure; 3) das Paradatiscetin. Um diese Produkte zu trennen, löst man die alkalihaltige Masse in Wasser auf und neutralisirt mit Chlorwasserstoffsäure. Die beiden ersteren Verbindungen bleiben in Lösung, während unreines, noch mit Quercetin vermischtes Paradatiscetin niederfällt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit dem vierten Theil ihres Volumens Alkohol versetzt und mehrmals mit Aether geschüttelt, welcher das Phloroglucin und die Quercetinsäure aufnimmt; man dekantirt und verdampft die oberste Lage, laugt den Rückstand mit Wasser aus und fällt die Lösung durch basisch essigsaures Blei. Das Filtrat wird durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas vom Blei befreit und verdunstet, wodurch man Krystalle von Phloroglucin $C_6H_6O_3$ erhält, einer Zuckerart, welche dem Orcin sehr nahe steht und von Hlasiwetz unter den Produkten der Zersetzung des Phloretins entdeckt wurde.

Der Bleiniederschlag wird ausgewaschen, in Wasser suspendirt und nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoffgas die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im luftleeren Raume oder in einem Wasserstoffstrome stark konzentrirt. — Die sich ausscheidenden Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle gereinigt, wodurch man sie schließlich in schönen seidenglänzenden Nadeln erhält.

Die auf diese Weise dargestellte Quercetinsäure ist eine schwache Säure, in kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich; sie besitzt eine schwach saure Reaktion und einen adstringirenden Geschmack. Ihre Lösung reduzirt salpetersaures Silber und färbt Eisenchlorid dunkelblau; bei Anwesenheit eines Alkalis nimmt sie an der Luft eine prachtvolle Purpurfarbe an. Schwefelsäure löst die Quercetinsäure mit rothbrauner Farbe auf; Wasser fällt aus dieser Lösung rothe Flocken, welche in Alkalien mit purpurrother Farbe löslich sind.

Hlasiwetz bezeichnet ihre Zusammensetzung mit der Formel:

$$C_{15} H_{10} O_7$$

Das Paradatiscetin, welches aus der Lösung in Kaliumhydroxyd durch Chlorwasserstoffsäure gefällt wird, wird auf folgende Weise gereinigt:

Man wäscht mit kochendem Wasser aus, preßt stark aus und löst in absolutem Alkohol auf. Die alkoholische Lösung wird durch essigsaures Blei gefällt, wodurch das unveränderte Quercetin als Quercetinbleioxyd abgeschieden wird. Die filtrirte und vom Blei durch Schwefelsäure befreite Flüssigkeit wird von Neuem filtrirt, um das schwefelsaure Blei zu entfernen und auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft. Auf Zusatz von Wasser entsteht ein weißer, voluminöser flockiger Niederschlag, welcher abfiltrirt und in sehr verdünntem kochenden Alkohol aufgelöst wird; aus der Lösung setzt sich das Paradatiscetin in sehr glänzenden gelben Nadeln ab. Es ist eine Säure und giebt sehr gut krystallisirende Salze. Zu diesen gehören namentlich das Barium- und das Strontiumsalz.

Das Paradatiscetin ist in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in kochendem Wasser löslich, ziemlich leicht in verdünntem Alkohol, weniger in Aether; es läßt sich schmelzen und bildet dann eine röthlich gelbe Masse.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv violet. Von essigsaurem Blei wird es in alkoholischer Lösung nicht gefällt; in wässriger Lösung entsteht ein gelber Niederschlag. Verdünnte Kali- oder Natronlauge lösen es mit gelber Farbe auf; die Flüssigkeit färbt sich nach und nach bei Luftzutritt dunkelgrün. Bromwasser färbt wässrige oder verdünnte alkoholische Lösungen anfänglich roth, darauf prachtvoll violet; beim Zusatz von Alkalien geht diese Farbe in Blau über und die Flüssigkeit giebt alsdann mit Chlorwasserstoffsäure rothe Flocken, welche in Alkohol mit rother Farbe löslich sind. Chlorwasser färbt die Lösung von Paradatiscetin braunroth, Chlorkalk roth und braun.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_{15} H_{10} O_6$$

Aus nachstehender Gleichung ist sein Zusammenhang mit der Quercetinsäure zu ersehen:

$$C_{15} H_{10} O_6 = \underbrace{C_{15} H_{10} O_7}_{\text{Quercetinsäure}} - O$$

Das Bariumsalz krystallisirt in schönen gelben Nadeln und besitzt folgende Zusammensetzung:

$$2\,C_{15}H_{10}O_6, \quad \overset{II}{Ba}H_2O_2$$

Die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ ist dieselbe wie die des Datiscetins, welches Stenhouse aus der Datisca cannabina dargestellt hat; in ihren allgemeinen Eigenschaften stehen diese beiden Körper einander so nahe, daß man ihre völlige Identität wol voraussetzen darf.

Ueberschreitet man bei der Einwirkung des Kaliumhydroxyds auf das Quercetin den oben angegebenen Punkt, so erhält man zwei neue Produkte; das eine, die Quercimerinsäure wird wie die Quercetinsäure isolirt; da letztere bedeutend leichter in Wasser löslich ist als jene, so kann man die beiden Körper durch fraktionirte Krystallisationen von einander trennen. Sie ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, krystallisirt in Körnern und nimmt durch Eisenchlorid eine dunkelblaue Farbe an. Im Allgemeinen nähert sie sich in ihren Eigenschaften der Quercetinsäure. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_9H_6O_5 + H_2O$$

Erhitzt man die Quercetin- oder Quercimerinsäure mit Kaliumhydroxyd, bis die in Wasser gelöste Masse sich an der Luft nicht mehr roth färbt, so verwandeln sich beide in eine neue Säure, die Protocatechusäure; man kann diese sehr leicht isoliren, indem man die Masse in Wasser auflöst, mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und mit Aether schüttelt. Dieselbe Säure bildet sich auch, wenn man die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Quercetin zu lange andauern läßt.

Eisenoxydsalze färben sie grünlich blau; bei Zusatz von kohlensauren Alkalien geht die Farbe in Roth über. Vorher mit kohlensaurem Barium neutralisirte Eisenoxydulsalze ertheilen ihren Lösungen eine schön violette Farbe. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_7H_6O_4$.

Der trocknen Destillation unterworfen, giebt die Protocatechusäure ein krystallinisches Sublimat von der Formel $C_6H_6O_2$:

$$C_7H_6O_4 = C_6H_6O_2 + CO_2.$$

Erhitzt man eine Lösung von Quercetin in Natronlauge mit Natriumamalgam, bis die sehr dunkelbraun gefärbte Lösung eine gelblich braune Farbe angenommen hat, neutralisirt bei Luftabschluß mit Chlorwasserstoffsäure und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether, so erhält man Phloroglucin und zwei neue Körper, von denen der eine, leicht lösliche



die Formel $C_7 H_8 O_3$, der andere, weniger lösliche und leicht krystallisirende, die Formel $C_{13} H_{12} O_3$ hat.

Eine alkoholische mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung von Quercetin nimmt bei Einwirkung von Natriumamalgam eine purpurrothe Farbe an. Die konzentrirte Flüssigkeit giebt rothe, dem Isomorin analoge Krystalle. Aus der letzteren Verbindung bildet sich sehr leicht wieder Quercetin, wenn man es längere Zeit in alkoholischer Lösung, namentlich unter Zusatz eines Alkalis aufbewahrt. Es wurde von Stein unter dem Namen Paracarthamin[1]) beschrieben. Durch Alkalien wird die Farbe der Lösung grün, durch Säuren wieder roth; vom Carthamin unterscheidet es sich nur durch einen etwas größeren Gehalt an Wasser.

Wenn wir die von Hlasiwetz und Pfaundler in ihrer werthvollen Arbeit gegebenen Formeln annehmen, so können die oben beschriebenen Reaktionen durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$\underbrace{C_{33} H_{30} O_{17}}_{\text{Quercitrin}} + H_2O = \underbrace{C_{27} H_{18} O_{12}}_{\text{Quercetin}} + \underbrace{C_6 H_{14} O_6}_{\text{Isodulcit}}$$

$$\underbrace{2(C_{27} H_{18} O_{12})}_{\text{Quercetin}} + 2 H_2O = \underbrace{2(C_6 H_6 O_3)}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_{15} H_{10} O_7}_{\text{Quercetinsäure}} + O$$

$$\underbrace{C_{15} H_{10} O_7}_{\text{Quercetinsäure}} + H_2O + O = \underbrace{C_8 H_6 O_5}_{\text{Quercimerinsäure}} + \underbrace{C_7 H_6 O_4}_{\text{Protocatechusäure}}$$

$$\underbrace{C_8 H_6 O_5}_{\text{Quercimerinsäure}} + O = \underbrace{C_7 H_6 O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + CO_2$$

Wäre die Formel für das Quercetin $C_{11} H_8 O_5$, so würde man die Gleichung erhalten:

$$\underbrace{2(C_{11} H_8 O_5)}_{\text{Quercetin}} + O_2 = \underbrace{C_6 H_6 O_3}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_{15} H_{10} O_7}_{\text{Quercetinsäure}} + CO_2$$

Das Quercitrin würde sein:

$$C_{26} H_{28} O_{15} = 2(C_{11} H_8 O_8) + C_6 H_{14} O_5 - H_2O$$

Kohlenstoff	. . .	55,7
Wasserstoff	. . .	4,5.

---

[1]) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, 1863, pag. 467. — Journal für prakt. Chemie, Bd. LXXXV, pag. 351; Bd. LXXXIX, pag. 491.

Die Frage über das wirkliche Molekulargewicht des Quercetins und des Quercitrins ist noch nicht endgiltig entschieden. Hlasiwetz selbst nimmt als möglich an, daß das Quercetin nur deshalb Paradatiscetin giebt, weil es mit einem in seinen Charakteren und Eigenschaften sehr nahe stehenden Körper gemischt ist.

Anwendung der Quercitronrinde.

Die Quercitronrinde wird in der Färberei als feingemahlenes Pulver angewendet und kommt in dieser Form in den Handel.

Im Jahre 1855 schlug Leeshing,[1]) Bezug nehmend auf die Arbeiten von Rigaud über die Spaltung des Quercitrins in Glukose und Quercetin, vor, die Quercitronrinde mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen.

Diese Operation, an welche sich ein völliges Auswaschen mit Wasser anschießt, hat den Zweck, die Rinde vom Tannin und dem darin enthaltenen Kalk zu befreien und das lösliche Quercitrin in wenig lösliches Quercetin zu verwandeln. Ein ähnlicher Reinigungsprozeß wurde schon im Jahre 1849 von Duperray, einem Fabrikanten in Rouen, angewendet. Leeshing läßt in einer mit Blei ausgeschlagenen Holzkufe eine Mischung von 40 bis 50 Zentner Wasser, 1 Zentner konzentrirte Schwefelsäure oder 2 Zentner Chlorwasserstoffsäure von 1,192 spez. Gew. und 5 Zentner zermahlene Quercitronrinde 1 Stunde lang mittelst eines Dampfstromes kochen. Man läßt absetzen und dekantirt die saure Flüssigkeit, wäscht mehrmals durch Dekantiren aus, filtrirt schließlich durch Leinewand und preßt aus.

Oder man läßt auch 5 Zentner Quercitron mit 30 Pfund Sodasalz in 40 Zentnern Wasser einer Viertelstunde lang kochen und fügt dann 122 Pfund konzentrirte Schwefelsäure oder 224 Pfund Salzsäure hinzu, setzt das Kochen noch drei Viertelstunden fort, wäscht gut aus und preßt die Masse aus.

Schäffer, welcher die Aufmerksamkeit der Mühlhauser Fabrikanten auf dieses Produkt gelenkt hat, schlägt vor, 100 Th. pulverisirte Quercitronrinde, 280 Th. Wasser und 25 Th. konzentrirte Schwefelsäure 2 Stunden lang zu kochen. — Schlumberger findet es vortheilhafter, wenn man 100 Th. Quercitronrinde, 300 Th. Wasser und 15 Th. Säure nimmt. Man erhält auf diese Weise aus 100 Th.

[1]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXXXIX, pag. 131. — Repertory of Patent Inventions, 1856, pag. 55.

Quercitronrinde 85 Th. Quercetin, welche eine ebenso große Färbekraft besitzen, wie 250 Th. Quercitron. [1])

Dieses Präparat, welches in den Fabriken unter dem Namen Quercetin industrielle angewendet wird, hat folgende Vorzüge vor der gewöhnlichen Rinde:

1) Das in dem Quercitron enthaltene Tannin, welches die Lebhaftigkeit der Nüancen beeinträchtigt, wird bei der Verarbeitung beseitigt und kann keinen ungünstigen Einfluß mehr ausüben.

2) Aus den oben angegebenen Zahlen ist ersichtlich, daß man einen beträchtlichen Gewinn an Farbstoff erzielt.

3) Man erhält lebhaftere und sattere Nüancen.

Wir müssen jedoch hinzufügen, daß das Produkt beim Färben eine höhere Temperatur erfordert (100°), daß die weißen Stellen weniger rein ausfallen und die Farbtöne weniger ächt sind; auch kann man wegen der geringen Löslichkeit des darin enthaltenen Quercetins keine Abkochungen davon machen. Schlumberger hat gezeigt, daß ein vorhergehendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, auf andere gelbe Farbstoffe (Sumach, Wau, Gelbbeeren, Kubaholz u. s. w.) angewendet, hinsichtlich der Lebhaftigkeit der Farben und des Ertrages an Farbstoff vorzügliche Resultate giebt.

Zum Zeugdruck benutzt man Abkochungen, welche frisch angewendet werden müssen, flüssige Extrakte von 10° bis 20° B., die sich sehr gut halten, und seit mehreren Jahren das aus Amerika eingeführte Flavin.

Letzteres ist ein höchst feines und sehr leichtes Pulver von olivengelber bis dunkelbrauner Farbe, welches 16mal so stark färbt als ein gleiches Gewicht Quercitron. Es enthält nach den Untersuchungen von Bolley, Brunner und König fast reines Quercitrin, bald Quercetin oder eine Mischung von beiden. Ueber die Darstellung des Flavins kann man noch nichts mit völliger Sicherheit angeben. Löst man den Farbstoff in alkalischer Lauge auf und fällt mit Schwefelsäure, so erhält man nach Hochstätter und Oehler ein dem Flavin ähnliches Pulver.

Quercitron und die andern für die Praxis daraus dargestellten Präparate sowie die reinen Farbstoffe, welche darin enthalten sind, färben mordancirten Kattun in folgender Weise:

---

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXVII, pag. 411.

Thonerde — reines Zeisiggelb.
Eisenoxyd — grau, olivengrün, schwarz; je nach der Stärke des Mordants.
Chromoxyd — grünlich gelb.
Mischung von Thonerde und Eisen — resedafarben.
Zinnoxyd — gelb.

Gelbbeeren.

Gelbbeeren, Persische Beeren, Avignonkörner (graines d'Avignon, french-berries) nennt man die getrockneten Beeren von mehreren Rhamnusarten. Diese Strauchgewächse werden im südlichen Frankreich kultivirt, wachsen aber auch in Spanien, Italien, der Türkei, Klein-Asien, Persien u. s. w.

Die Beere hat die Form und Größe einer Erbse mit drei oder vier halbkreisförmigen Einschnürungen, welche vom Stiel nach der Spitze gehen und ebensovielen Samen entsprechen; diese sind an der einen Seite abgeplattet und auf der andern konvex. Die Farbe ist nach dem Trocknen gelbgrün, bräunlichgrün bis schwarz; im letzteren Falle ist sie zu alt, um beim Färben gute Resultate zu geben. Die Beeren besitzen einen bittern unangenehmen Geschmack und einen ekelhaften Geruch.

Man unterscheidet mehrere Varietäten; diese sind:

1) Persische Beeren im engeren Sinne. Sie sind größer als die andern, stammen von Rhamnus amygdalinus, oleoïdes, saxatilis und kommen über Smyrna und Aleppo in den Handel. Sie besitzen eine sehr schöne grüne Farbe und stark bitteren Geschmack; sie laufen am Stiel spitz zu, enthalten in vier Fächern fast dreieckige Samen und sind sehr reich an Farbstoff.

Man unterscheidet drei Sorten: große, mittlere und kleine Beeren.

2) Levantische oder Türkische Gelbbeeren, auch Grenetten genannt. Sie kommen aus Natolien und der Türkei über Konstantinopel und Smyrna in den Handel und sind dreifächrig und kleiner als die erste Sorte (ungefähr ein Pfefferkorn groß).

Varietäten: Walachische, Bessarabische und Adrianopel-Beere. Die erstere von diesen dreien ist die geschätzteste.

3) Morea-Beere ist die größte unter den Gelbbeeren; hat zwei Samengehäuse. Farbe: lichtgelb.

4) Französische oder Avignon-Beeren (french-berries)

kommen von Rhamnus infectoria und alaternus. Dunkelgrün, wie ein Pfefferkorn groß, plattgedrückt, zweifächrig, nicht so werthvoll als die persische Beere.

5) Spanische Beere. Kommt vom Rhamnus saxatilis; ähnlich den Avignonkörnern, gelb und mehr geschätzt.

6) Italienische Beere. Aehnlich den Avignonkörnern; kommt von Rhamnus infectoria.

7) Ungarische Beere von Rhamnus cathartica und saxatilis; ist erbsengroß; ziemlich geschätzt.

Eine Abkochung von persischen Beeren oder Avignonkörnern ist grünlichgelb und wird durch Alkalien und alkalische Erden orangefarben; letztere bringen in den Lösungen einen geringen flockigen Niederschlag hervor.

Die Lösung wird durch essigsaures Blei oder essigsaures Kupfer nicht gefällt. Zinnsalz verändert die Farbe in ein grünliches Gelb.

Farbstoffe der Gelbbeeren.

Xanthorhamnin, Rhamnin, Chrysorhamnin, Rhamnetin, Rhamnoxanthin.

Die Gelbbeeren enthalten ein oder mehrere chromogene Glukoside, welche in Wasser löslich sind, und außerdem nach Bolley[1]) eine gelbe unlösliche Verbindung, welche ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach Quercetin ist. Wir haben bereits gesehen, auf welche Weise Bolley diesen mit dem Quercetin identischen oder sehr nahe stehenden Farbstoff darstellt.

Die Existenz von ein oder mehreren chromogenen Glukosiden ist durch die Arbeiten von Persoz[2]), Gellatly[3]), Ortlieb[4]), Schützenberger und Bertèche[5]) und Kane[6]) zur Genüge bewiesen.

Persoz beobachtete, daß Abkochungen von Gelbbeeren, wenn man sie längere Zeit sich selbst überläßt, in alkoholische Gährung übergehen, während sich gleichzeitig eine sehr wenig lösliche krystallinische Substanz abscheidet. Diese Erscheinung hängt offenbar von

[1]) Bolley, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXV, pag. 57.

[2]) Traité de l'impression des tissus, Bd. I.

[3]) Edinbg. new. Phil. Journ., Bd. VII, pag. 252. — Chem. Centralblatt, 1858, pag. 477.

[4]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXX, pag. 16. — Polytechn. Centralblatt, 1861, pag. 759.

[5]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXXV, pag. 455.

[6]) Journal für prakt. Chemie, Bd. XXIX, pag. 481.

einer langsamen Verseifung des Glukosids ab. Beim Kochen einer mit Schwefelsäure versetzten Abkochung von persischen Beeren tritt dieselbe Reaktion in wenigen Minuten ein (Ortlieb).

Gellatly isolirte mit Alkohol eine beträchtliche Menge eines gelben krystallinischen Farbstoffes, welcher aus feinen seidenglänzenden, geschmacklosen Nadeln besteht, in kaltem Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich ist und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sich in Traubenzucker und eine gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, flockige Substanz zerlegt.

Die gelbe Muttersubstanz benannte er Xanthorhamnin, die durch Spaltung entstehende unlösliche Rhamnetin.

Nach Gellatly läßt sich die Zersetzung durch folgende Gleichung darstellen:

$$\underbrace{C_{23}H_{28}O_{14}}_{\text{Xanthorhamnin}} + 3\,H_2O = \underbrace{2\,(C_6H_{12}O_6)}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_{11}H_{10}O_5}_{\text{Rhamnetin}}$$

Letztere Verbindung ist augenscheinlich dieselbe, welche von Ortlieb durch Kochen einer mit Schwefelsäure versetzten Abkochung von Gelbbeeren dargestellt und neuerdings von Bertèche und Schützenberger untersucht wurde.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Aether gereinigt, bildet es feine, schön goldgelbe Nadeln; in kochendem Wasser ist es sehr wenig löslich (1 Liter löst 0,653 Gramm) und scheidet sich beim Erkalten vollständig wieder ab; in Alkohol und Aether ist es ziemlich leicht löslich.

Aus den bei der Analyse erhaltenen Zahlen ließ sich die Formel

$$C_{12}H_{10}O_5$$

berechnen. Die von Gellatly für das Xanthorhamnin vorgeschlagene Formel würde hiernach sein:

$$C_{24}H_{26}O_{14} + 3\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{10}O_5$$

Durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd spaltet sich das Rhamnetin wie das Quercetin in eine zuckerartige Substanz und in eine Säure, deren Zusammensetzung von den beiden letztgenannten Chemikern nicht festgestellt ist.

Mit wasserfreier Essigsäure in einem verschlossenen Gefäße auf 140° erhitzt, verwandelt es sich in Acetylderivate von sehr blaßgelber Farbe, welche in Wasser unlöslich sind und von welchen wenigstens das eine aus Alkohol in weißen Körnern zu krystallisiren im Stande ist.

Das Acetylderivat scheint zu enthalten:

$$C_{12}H_7(C_2H_3O)_3O_5$$

Das Rhamnetin verhält sich also wie ein vielatomiger Alkohol; vielleicht ist die rationelle Formel der letzteren Verbindung:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}\overset{III}{H_7}O_2 \\ (C_2H_3O)_3 \end{matrix}\right\} O_3 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_{12}\overset{V}{H_5} \\ (C_2H_3O)_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_5$$

Giebt man dem Quercetin die Formel $C_{11}H_8O_5$, so würde dieses ein niederes Homologes des Rhamnetins sein. Letzteres unterscheidet sich von dem Morin durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff:

$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_5}_{\text{Rhamnetin}} = \underbrace{C_{12}H_8O_5}_{\text{Morin}} + H_2$$

So lange ihre Identität nicht bewiesen wird, müssen wir annehmen, daß das Rhamnetin und das Quercetin nicht identisch sind.

Das Quercetin ist in kochendem Wasser weniger löslich als in kaltem Wasser; aus einer kochenden Lösung scheiden sich beim Erkalten fast gar keine Flocken aus. — Eine Verwechslung des Quercitrins mit dem Xanthorhamnin ist jedenfalls zu umgehen, da letzteres bedeutend löslicher in Wasser ist; indessen ist die Analogie so groß, daß wir der Erwähnung von ferneren Einzelheiten überhoben sein dürften.

Kopp macht auf eine interessante Beziehung aufmerksam, welche zwischen dem Melin von Stein[1]) (Rutinsäure) und dem Rhamnetin existirt. Man hat nämlich:

$$\underbrace{C_{18}H_{24}O_{12}}_{\text{Melin}} = \underbrace{C_{12}H_{10}O_5}_{\text{Rhamnetin}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Glukose}} + H_2O$$

Nach seinen Zusammensetzung und seinen sonstigen Eigenschaften muß das von Kane aus den Gelbbeeren mit alkoholhaltigem Aether dargestellte Chrysorhamnin Rhamnetin sein.

Ebenso verhält es sich mit dem von Fleury[2]) aus dem Kreuzdorn dargestellten Rhamnin. Das Rhamnoxanthin ($C_6H_6O_3$?), welches von Buchner[3]) in der Wurzelrinde von Rhamnus frangula

---

[1]) Journal für praktische Chemie, Bd. LXXXV, pag. 351.

[2]) Journal de pharmacie, Bd. XXVII, pag. 666.

[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXXVII, pag. 218. — Journal de pharmacie, 3. série, Bd. XXIV, pag. 50.

und von Phipson [1]) im Bast und in den Gefäßen der Markhülle der Faulbaumzweige entdeckt wurde, scheint von dem Rhamnetin verschieden zu sein, da es sich unzersetzt sublimiren läßt.

Anwendung der Persischen Beeren.

Der Farbstoff der Gelbbeeren giebt mit den verschiedenen Mordants Farben, welche den mit Quercitronrinde erhaltenen ähnlich sind; das Gelb ist zwar intensiver und lebhafter, aber leider nicht so ächt wie jenes.

Zum Färben und Bedrucken verwendet man:

1) ganze oder gemahlene Beeren,
2) mehr oder weniger konzentrirte Extrakte.

Laugt man die Gelbbeeren mit kochendem Wasser aus, so geben die ersten Abkochungen reinere Farben als die späteren. Diese Lösungen verändern sich an der Luft.

Außer der Anwendung zum Zeugdruck dienen diese Abkochungen zur Darstellung eines gelben Lackes, welcher unter dem Namen Schüttgelb (Stil de grain) bekannt ist und zur Dekorationsmalerei verwendet wird. Man fällt zu diesem Zweck eine reine oder mit Quercitron und Gelbholz versetzte Lösung von Gelbbeeren nach Zusatz von Alaun mit Kreide, welche in Wasser suspendirt ist; ferner benutzt man die Beeren zum Färben von Papier u. dergl.

Die Abkochungen von Gelbbeeren werden hauptsächlich zur Darstellung von Dampf- und Tafelfarben gebraucht. — Man bereitet sie durch fortgesetztes Kochen mit reinem oder mit Essig versetztem Wasser und durch Konzentration der erhaltenen Flüssigkeit.

Gelbholz.

Gelbes Brasilienholz. Murier des teinturiers. Yellow wood.

Das Gelbholz [2]) besteht aus den rindenfreien Kloben einer Art Maulbeerbaum (Morus tinctoria) aus der Familie der Urticeen, welcher in Ostindien, Süd-Amerika, manchen Theilen von Nord-Amerika,

---

[1]) Liebig, Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, 1858, pag. 473.

[2]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. XIX, pag. 109; Bd. XXIII, pag. 430. — Journal für praktische Chemie, Bd. XXXII, pag. 157.

Mexiko, Jamaika, Kuba und Tabago wächst. Er erreicht eine Höhe von ungefähr 20 Meter. — Das Holz ist hart und fest und besitzt eine blaßcitronengelbe Farbe. Es kommt in Kloben von ungefähr 50 Kilogramm in den Handel, welche an beiden Enden glatt abgeschnitten sind.

Nach ihrer Bezugsquelle unterscheidet man verschiedene Varietäten, nämlich:

Kubaholz. Beste Qualität.
Tampikoholz. Etwas heller als das vorhergehende.
Gelbes Brasilienholz. Sehr hell und von Würmern zerfressen.
Portoriko-, Karthagena-, Marakaibo-, San Domingoholz.
Ostindisches, Jamaika-, Tuspanholz.

Die besten Sorten sind die härtesten und am wenigsten von Würmern zerfressenen; die Stücke mit schöner gelber Farbe haben im Innern zahlreiche rothe Adern.

Mitunter kommt das Gelbholz auch geraspelt oder gemahlen in den Handel.

Die Abkochungen von Gelbholz zeigen folgende Reaktionen:

Reagens	Reaktion
Kalilauge, Ammoniak, Kalkwasser	dunkelorange-gelbe Färbung; kein Niederschlag.
Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure	geringer Niederschlag.
Alaun	hellgelber Niederschlag.
Zinnchlorür	gelber Niederschlag.
Essigsaures Blei	orangefarbener Niederschlag.
Essigsaures Kupfer	braungelber Niederschlag.
Schwefelsaures Eisen(oxyd)	braune Färbung, olivengrünschwarzer Niederschlag.
Hausenblaselösung	starke Trübung, orangefarbener Niederschlag.
Chlor	färbt die Abkochung röthlich, bei zu starkem Zusatz verschwindet die Farbe.

Farbstoffe des Gelbholzes.

Die Farbstoffe des Gelbholzes sind von Chevreul[1]), Wagner[2]) und zuletzt von Hlasiwetz und Pfaundler[3]) untersucht worden. Alle sind der Ansicht, daß man im Gelbholze zwei verschiedene Verbindungen annehmen müsse, von welchen die eine in Wasser ziemlich löslich, die andere fast unlöslich ist, erstere ist die Morinsäure oder das Morin, letztere die Moringerbsäure oder das Maclurin.

Nach Hlasiwetz und Pfaundler wird die Trennung folgendermaßen ausgeführt.

Das geraspelte oder gepulverte Gelbholz wird zwei bis drei Mal mit kochendem Wasser behandelt und die Flüssigkeiten, nachdem sie etwas eingedampft sind, mehrere Tage lang der Ruhe überlassen. Der sich während dieser Zeit abscheidende krystallinische Niederschlag, welcher zwei Verbindungen enthält, wird schnell mit kaltem Wasser ausgewaschen und stark ausgepreßt. Mit Vortheil ist auch der gelbe krystallinische Bodensatz zu benutzen, welcher sich in den Tonnen ablagert, in denen die aus dem Gelbholze dargestellten Extrakte von 10° B. aufbewahrt werden. Die ausgepreßte Masse wird fein zerrieben und mehrmals mit kochendem Wasser ausgelaugt; der unlösliche Rückstand ist rohe Morinsäure, welche noch mit einer kleinen Menge morinsaurem Calcium vermischt ist.

Man behandelt das Gemisch mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wäscht aus und löst in Alkohol auf. Aus der mit $\frac{2}{3}$ ihres Volumens heißem Wasser versetzten Flüssigkeit scheidet sich die Morinsäure in gelben krystallinischen Nadeln ab, welche man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigt.

Die Moringerbsäure oder das Maclurin ist in dem Wasser gelöst, welches zum Auslaugen der rohen Morinsäure gedient hatte. Sie scheidet sich theils beim Konzentriren, theils nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ab und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser gereinigt. — Diese Verbindung macht den wichtigsten Theil der rothgelben, krystallinischen Ablagerungen in den Gelbholzkloben aus, welche Chevreul beobachtet hat.

---

[1]) Leçons de chimie appliquée à la teinture, Bd. II, pag. 150.

[2]) Journal für praktische Chemie, Bd. LI, pag. 82. — Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. LXXVI, pag. 347; Bd. LXXX, pag. 315.

[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXXVII, pag. 351. — Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Juni 1864. — Journal für prakt. Chemie, Bd. XC, pag. 445.

Moringerbsäure oder Maclurin. — Die nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellten Krystalle dieser Verbindung sind gelb; doch kann man sie auch fast farblos darstellen, indem man sie unmittelbar nach dem Krystallisiren auspreßt oder indem man Essigsäure oder essigsaures Blei zu der Lösung hinzusetzt und einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet. Der Niederschlag von Schwefelblei reißt die geringe Menge gelben Farbstoff, welcher darin enthalten ist, mit zu Boden.

Die Moringerbsäure schmeckt süß und abstringirend, löst sich in 6,4 Th. kaltem und 2,14 Th. kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist und Aether, nicht in Terpentinöl und den fetten Oelen; sie schmilzt bei 200°, schwärzt sich bei 250° und zersetzt sich bei 270° vollständig in Kohlensäure, Phenylalkohol und Brenzcatechin.

In Brechweinstein bringt sie einen gelbbraunen, in Zinnchlorür einen röthlichgelben, in Eisen(oxyd)salzlösungen einen grünlich schwarzen, in essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag hervor; der Niederschlag löst sich in Essigsäure auf.

Bei 130° bis 140° verlieren die Krystalle der Moringerbsäure ihr Krystallwasser vollständig. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{13}H_{10}O_6$.

Mit kochenden konzentrirten Alkalilösungen behandelt, spaltet sie sich in Phloroglucin und Protocatechusäure:

$$\underbrace{C_{13}H_{10}O_6}_{\text{Moringerbsäure}} + H_2O = \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure.}}$$

Eine mäßig konzentrirte Lösung von Moringerbsäure mit Zink und Schwefelsäure gekocht, färbt sich schnell intensiv roth. Diese Farbe verliert nach und nach an Intensität und geht schließlich ins Weingelbe über. Bei dieser Gelegenheit erhält man Phloroglucin und ein neues Produkt, das Machromin, welches auf folgende Weise isolirt werden kann. Die vom Zink dekantirte Flüssigkeit wird mit dem dritten Theil ihres Volumens Alkohol vermischt und mit Aether geschüttelt, so lange sich die Flüssigkeit noch färbt. Die ätherischen Auszüge werden verdampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt und durch essigsaures Blei gefällt. Der Niederschlag ist anfänglich gelb, färbt sich aber nach und nach grün; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Phloroglucin.

Der Bleiniederschlag wird in kochendem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit färbt sich selbst beim Verdunsten im luftleeren Raume, gleichzeitig scheiden sich

körnige Krystalle aus, welche mit kaltem Wasser abgewaschen und in verdünntem Alkohol gelöst werden; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das Machromin in glänzenden Nadeln aus.

Die interessanteste Eigenschaft dieses Körpers ist die Leichtigkeit, mit welcher sich seine Krystalle und seine Lösungen bei Luftzutritt und unter der Einwirkung oxydirenden Agentien blau färben. Letztere geben alsdann mit Chlorwasserstoffsäure einen indigoblauen Niederschlag.

Eisenchlorid und Quecksilberchlorid bringen eine schöne violette, ins Blaue übergehende Farbe hervor; alkalische und ammoniakalische Lösungen färben sich ebenfalls an der Luft blau.

Salpetersaures Silber wird reduzirt; die überstehende Flüssigkeit ist violet.

Konzentrirte Schwefelsäure löst das Machromin mit orangefarbener, dann gelber Nüance auf. Die Färbung geht beim Erhitzen in Grün über und bleibt nach dem Verdünnen mit Wasser; durch Alkalien geht die Farbe in Violet über. Von dieser mannichfachen Farbenveränderung, welche das Machromin zu erzeugen im Stande ist, hat es seinen Namen erhalten.

Die Zusammensetzung das Machromins entspricht der Formel:

$$C_{14}H_{10}O_5 + 3H_2O$$

Seine Entstehung aus der Moringerbsäure läßt sich nur durch die Voraussetzung erklären, daß zuerst Protocatechusäure $C_7H_6O_4$ gebildet wird. Die Zerlegung geschieht alsdann nach folgender Gleichung:

$$2(C_7H_6O_4) + H_4 = C_{14}H_{10}O_5 + 3H_2O$$

Die blaue, durch Oxydation des Machromins gebildete Substanz kann man am leichtesten erhalten, wenn man zu einer wässrigen Lösung dieser Verbindung einen Ueberschuß von Eisenchlorid hinzusetzt. Es bildet sich alsdann ein Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Auslaugen mit Aether als eine dunkle, glänzende, in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe lösliche amorphe Masse zurückbleibt.

Die angesäuerte alkoholische Lösung wird durch Zink und Natriumamalgam entfärbt. Sie scheint zu enthalten:

$$C_{14}H_8O_5 = \underbrace{C_{14}H_{10}O_5}_{\text{Machromin.}} - H_2$$

Es ist Hlasiwetz nicht gelungen, durch Reduktion der Protocatechusäure das Machromin direkt darzustellen.

Behandelt man Moringerbsäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, so zersetzt sie sich nach einer andern Richtung, die Flüssigkeit geht aus dem Rothbraunen ins Rothe und sofort durch alle Farben in Hellgelb über.

Die alkalischen Lösungen verändern sich sehr leicht an der Luft; durch Schütteln mit Aether kann man nach Sättigung mit Chlorwasserstoffsäure die entstandenen Verbindungen entfernen. Die ätherische Lösung wird verdampft und der mit Wasser ausgezogene Rückstand durch essigsaures Blei gefällt. Das Filtrat enthält Phloroglucin; der durch Schwefelwasserstoff zersetzte Rückstand liefert beim Verdunsten einen amorphen Körper, welcher in Alkohol, Aether und Wasser löslich ist und der Formel

$$C_{14} H_{12} O_5$$

zu entsprechen scheint.

Erhitzt man Moringerbsäure mit Chloracetyl, so erhält man ein Monoacetylderivat:

$$C_{13} H_9 (C_2 H_3 O) O_6$$

Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Moringerbsäure in konzentrirter Schwefelsäure bildet sich ein ziegelrother Niederschlag von Rufimorinsäure, welcher sich leicht in Alkohol, weniger in Wasser, kaum in Aether löst und in Ammoniak mit purpurrother Farbe löslich ist; auch beim Kochen der Moringerbsäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bildet sich Rufimorinsäure.

Eine Lösung von Kaliumhydroxyd bringt in der weingeistigen Lösung dieser Säure einen rothen Niederschlag hervor. Durch Kochen mit Alkalien und Barytwasser entsteht wieder Moringerbsäure, die durch Erhitzen mit Alkalilösungen weiter zersetzt wird.

Die Zusammensetzung soll der Formel $C_{16} H_{14} O_8$ (?) entsprechen.

Möglicherweise ist die Rufimorinsäure mit der Moringerbsäure isomer.

Morin. — Das Morin ist in kaltem Wasser fast unlöslich (in 4000 Th.), sehr wenig in kochendem (in 1060 Th.), leichter löslich in Alkohol, wenig in Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. In kaustischen, borsauren und phosphorsauren Alkalien löst es sich mit gelber Farbe auf und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelolivengrün.

Die letzten Spuren Krystallwasser verliert das Morin sehr schwierig.

Hlasiwetz nimmt für das bei 200° getrocknete Morin die Formel $C_{12}H_8O_6$, für das an der Luft getrocknete $2(C_{12}H_8O_6) + 3H_2O$ an.

Die Richtigkeit dieser Formel wurde durch folgende Verbindungen geprüft:

Natriumverbindung		$C_{12}H_9NaO_6$
Kalium	"	$C_{12}H_9KO_6$
Calcium	"	$C_{24}H_{18}\overset{II}{Ca}O_{12}$
Barium	"	$C_{24}H_{18}\overset{II}{Ba}O_{12}$
Blei	"	$C_{24}H_{16}\overset{II}{Pb}O_{12}$
Zink	"	$C_{24}H_{18}\overset{II}{Zn}O_{12} + 4H_2O$

Die ersteren Verbindungen erhält man direkt durch Vereinigung des Morins mit kohlensauren Alkalien, die anderen werden durch doppelte Zersetzung als gelbe Niederschläge erhalten.

Die Zinkverbindung entsteht durch Einwirkung von Zink auf eine mit Schwefelsäure versetzte alkoholische Lösung von Morin.

Das Morin absorbirt Ammoniak und erleidet hierdurch eine Gewichtszunahme von 12,7 Prozent, die hierbei entstehende Verbindung ist:

$$C_{12}H_{10}O_6 + 2NH_3 - H_2O$$

Mit Brom erhält man ein Bromsubstitutionsprodukt $C_{12}H_7Br_3O_6$.

Durch Schmelzen mit Alkalien oder durch Einwirkung von Wasserstoff im status nascens verwandelt sich das Morin leicht in Phloroglucin. Diese Reaktion ist von der, welche das Quercetin giebt, dadurch verschieden, daß bei dem Morin das Phloroglucin das einzige Produkt ist.

Fügt man zu einer alkalischen Lösung von Morin Natriumamalgam, so wird dieselbe blau, danach grün und schließlich gelbbraun; ist dieser Punkt eingetreten, so wird die Flüssigkeit nicht durch Säuren gefällt und enthält nur Phloroglucin, welches sich nach der Gleichung gebildet hat:

$$C_{12}H_{10}O_6 + H_2 = 2C_6H_6O_3$$

Eine alkoholische, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung von Morin mit Natriumamalgam behandelt, giebt eine intensive purpurrothe Färbung, welche darauf ins Gelbe und schließlich ins Gelblichweiße übergeht. Auch in diesem Fall findet man Phloroglucin.

Unterbricht man jedoch die Reaktion in dem Augenblick, wo die Purpurfärbung am intensivsten ist, so erhält man durch Konzentration der Flüssigkeit purpurfarbene glänzende Prismen, welche sich in Alkohol mit Purpurfarbe in Aether wenig lösen, und in Wasser unlöslich sind. Auf Zusatz von Alkalien geht die Farbe der alkoholischen Lösung in Grün über und nach einiger Zeit hat sich Morin regenerirt. Um den rothen Körper in Morin zu verwandeln, ist es auch schon ausreichend, die verdünnte alkoholische Lösung zu kochen oder ihn trocken zu erhitzen. Fällt man die alkoholische Lösung durch essigsaures Blei und zersetzt den erhaltenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so erhält man ebenfalls Morin.

Die Lösung des rothen Körpers zeigt auf Zusatz von Alaun einen eigenthümlichen Dichroismus. Beim Verdünnen erscheint sie in der Durchsicht gelb mit dem grünen Reflex des Uranglases.

Diese Verbindung, welche an die Rufimorinsäure erinnert, ist möglicherweise dem Morin isomer, wie die Rufimorinsäure mit der Moringerbsäure isomer zu sein scheint. Hlasiwetz hat sie Isomorin genannt.

Die Umwandlung von Isomorin in Morin geschieht ohne Mitwirkung der Luft. Die Bildung ist also nicht, wie man denken könnte, das Resultat einer Reduktion.

Eine Lösung von Morin in Schwefelsäure mit soviel Wasser versetzt, daß eine Fällung eintritt, liefert Isomorin, wenn man granulirtes Zink hinzusetzt.

Hlasiwetz führt die Eigenschaften an, in welchen sich das Morin und das Quercetin einandern nähern:

1) Beide Verbindungen erzeugen einen rothen Körper, wenn man sie in angesäuerter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt.

2) Beide liefern bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung Phloroglucin. Bei dem Quercetin bilden sich nebenbei noch andere Produkte.

3) Die Zinkverbindung des Morins und des Quercetins entstehen unter denselben Umständen. Die schwefelsauren Lösungen von Morin und Quercetin verändern sich auf gleiche Weise bei Zusatz von Zink und geben rothe Körper.

4) Das Morin und das Quercetin vereinigen sich mit Kalium- und Natriumhydroxyd.

5) Schmelzendes Kaliumhydroxyd verwandelt beide Körper in Phloroglucin.

6) Sie können beide eine ziemlich hohe Temperatur ertragen und verlieren ihr Krystallwasser sehr schwierig.

7) Sie sublimiren auf analoge Weise, indem sie sich zum größten Theil zersetzen.

8) Schließlich geben Lösungen von Morin und Quercetin mit den verschiedenen Reagentien dieselben Färbungen.

Hlasiwetz glaubt diese auffallende Uebereinstimmung in dem Verhalten der beiden Körper durch den Umstand erklären zu können, daß das Quercetin die Elemente des Morins und der Quercetinsäure enthält.

Es ist nämlich:

$$\underbrace{C_{27}H_{18}O_{12}}_{\text{Quercetin}} = \underbrace{C_{12}H_8O_5}_{\text{Morin}} + \underbrace{C_{15}H_{10}O_7}_{\text{Quercetinsäure.}}$$

Nach der von Schützenberger und Bertèche für das Quercetin vorgeschlagenen Formel steht dieser Körper hinsichtlich seiner Zusammensetzung ebenfalls dem Morin sehr nahe:

$$CH_2 + \underbrace{C_{11}H_8O_5}_{\text{Quercetin}} = \underbrace{C_{12}H_{10}O_5}_{\text{Homologes des Quercetins}} \ldots.$$

$$C_{12}H_{10}O_5 - H_2 = \underbrace{C_{12}H_8O_5}_{\text{Morin.}}$$

Anwendung. — Das Gelbholz in Pulverform oder in Spänen dient zum Färben oder zur Darstellung von mehr oder minder konzentrirten Abkochungen und flüssigen und festen Extrakten. Man verfertigt daraus auch Lacke, welche in der Malerei und im Zeugdruck gebraucht werden.

Die Farben, welche das Gelbholz liefert, sind fast dieselben, wie die der Quercitronrinde; auch hinsichtlich der Aechtheit stehen sie ihnen nahe.

Wau. [1])

Gelbkraut, Gaude, Weld, Reseda luteola.

Der Wau ist eine krautartige, zu den Resedaceen gehörende Pflanze von 1 bis 1,5 Meter Höhe, welche im Juni gesäet und ein Jahr später geerntet wird. Sie wird entweder vollständig aus-

[1]) Bayersches Kunst- und Gewerbeblatt, 1824, pag. 215.

gerissen oder abgeschnitten, darauf an der Luft und im Schatten getrocknet und kommt in Bündeln zusammengebunden in den Handel.

Die Pflanze besteht aus einem dünnen Hauptstengel, der mehrere dünne Aeste trägt, und ist nach dem Trocknen gelb oder gelblich grün gefärbt, je nach der Sorgfalt, welche man beim Trocknen angewendet hat.

Der Wau wird in Deutschland (Thüringen, Sachsen, Baiern, Württemberg u. s. w.) in England, in Frankreich (Normandie, Saumiers, Pont-de-l'Arche, Cette, Havre u. s. w.) angebaut.

Der Farbstoff findet sich in allen Theilen der Pflanze, ist aber besonders in den oberen blühenden Aesten angehäuft.

Die Abkochungen des Wau sind grünlich gelb, haben einen süßen und bittern Geschmack und einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch. Sie reagiren schwach sauer und verhalten sich gegen die verschiedenen Reagentien folgendermaßen:

Reagens	Reaktion	
Kalilauge	goldgelbe	Färbung.
Konzentrirte Schwefelsäure	gelbrothe	Färbung.
" Salpetersäure	orange	Färbung.
Alaunlösung	starker gelber	Niederschlag.
Essigsaures Blei	starker gelber	Niederschlag.
" Kupfer	schmutzig gelbbrauner	Niederschlag.
Schwefels. Eisen(oxyd)	brauner, olivenfarbner	Niederschlag.
Hausenblasenlösung	unbedeutende Trübung.	
Chlor	schmutzig braune Flocken, bei größerem Zusatz wird die Flüssigkeit gelb.	

Farbstoff des Wau. Luteolin.

Die ersten Angaben über das Luteolin rühren von Chevreul[1]) her; ausführlichere Untersuchungen desselben wurden von Moldenhauer[2]) und Schützenberger und Paraf[3]) angestellt.

[1]) Journal de chimie médicale, Bd. VI, pag. 157.

[2]) Journal für prakt. Chemie, Bd. LXX, pag. 428. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. C, pag. 180. — Polytechnisches Centralblatt, 1858, pag. 202.

[3]) Bulletins de la Société chimique de Paris, 1. Série, 1861, pag. 18. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXXXIII, pag. 368. — Schweizerische polytechnische Zeitschrift, 1861, pag. 161. — Polytechnisches Centralblatt, 1861, pag. 493. — Chemisches Centralblatt, 1861, pag. 271.

Die beiden letztgenannten Chemiker halten folgenden Weg zur Extraktion der Pflanze für den vortheilhaftesten. Das Verfahren beruht auf der Eigenthümlichkeit dieses Körpers, sich in überhitztem Wasser (250°) in ziemlich beträchtlichen Quantitäten zu lösen und beim Erkalten in Gestalt kleiner, gelber, vollkommen reiner Nadeln zu krystallisiren, wodurch es möglich wird, ihn von einer leicht schmelzbaren harzartigen Substanz zu trennen, die ihn in ziemlich reichlicher Menge begleitet.

Man laugt zuerst die in kleine Stückchen zerstampfte Pflanze in einem Verdrängungsapparat mit kochendem Alkohol aus und versetzt die konzentrirte Lösung mit Wasser, wodurch schmutzig gelbgrüne Flocken in ziemlicher Menge abgeschieden werden. Der Niederschlag wird mit Wasser in ein Becherglas gebracht und letzteres in ein Gefäß aus getriebenem Kupfer oder Eisen gesetzt, welches oben mit einer Metallplatte luftdicht verschlossen werden kann und ungefähr zwanzig Minuten lang auf 250° erhitzt wird. Nach dem Erkalten öffnet man den Apparat und findet die Wände des Becherglases, soweit die Flüssigkeit reichte, mit schönen goldgelben Nadeln überzogen, während sich am Boden des Gefäßes die harzartige Masse ausgeschieden hat; die Mutterlauge, aus welcher sich die Krystalle abgesetzt, ist klar und durchsichtig. Man reinigt die Krystalle, indem man sie nochmals aus überhitztem Wasser umkrystallisirt. — Drei- bis viermaliges Wiederholen dieser Operation genügt, um der schwarzen und halbflüssigen harzartigen Masse sämmtlichen Farbstoff zu entziehen.

An Stelle des eisernen oder kupfernen Cylinders, welcher es allerdings gestattet, eine ziemlich beträchtliche Menge Wasser auf einmal zu erhitzen, kann man auch einfache Röhren von zähem Glase anwenden, welche vor dem Gebläse zugeschmolzen und in eisernen Röhren in einem Oel- oder besser noch Luftbade erhitzt werden.

Die von Moldenhauer vorgeschlagene Methode ist umständlicher. Der Wau wird mit heißem Alkohol ausgelaugt und die Lösung verdampft, der nach einiger Zeit entstandene amorphe Bodensatz mit Wasser gewaschen und danach mit konzentrirter Essigsäure ausgekocht. Man filtrirt heiß ab, wäscht den beim Erkalten sich ausscheidenden Farbstoff mit Wasser aus und behandelt ihn nach dem Trocknen im luftleeren Raume mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdampft, der Rückstand in Alkohol aufgelöst, mit 24 bis 28 Theilen Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt, worauf die heiß abfiltrirte Flüssigkeit beim Erkalten mikroskopische Krystalle von reinem Luteolin absetzt.

Das Luteolin ist rein gelb, krystallisirt in feinen vierseitigen

konzentrisch gruppirten geruchlosen Nadeln von bitterem abstringirenden Geschmack; es schmilzt erst über 320° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Es löst sich in 37 Th. Alkohol, 625 Th. Aether, 5000 Th. kochendem und 14000 Th. kaltem Wasser. Es reagirt schwach sauer.

Durch Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure verwandelt sich das Luteolin in einen rothen, in Ammoniak mit violetter Farbe löslichen Körper; in Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich mit tiefgelber Farbe; in konzentrirter Schwefelsäure ist es mit orangerother Farbe löslich und wird von Wasser unverändert wieder daraus gefällt. In kalter Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure löst es sich schwer, leichter beim Erhitzen.

Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Wässrige Lösungen werden durch verdünntes Eisenchlorid und durch die meisten Metallsalzlösungen gefällt. Eine angesäuerte alkoholische Lösung dieses Körpers giebt bei der Einwirkung von Natriumamalgam eine Purpurfarbe, welche der aus dem Morin und dem Quercitrin bei gleicher Behandlung erhaltenen analog ist. Durch schmelzende Alkalien geht diese Farbe zuerst in Gelb, dann in Grün über. Mit Kali giebt es keine Quercetinsäure, wol aber Protocatechusäure und wahrscheinlich auch Phloroglucin.

Die Analysen von Schützenberger ergaben bei dem bei 150° getrockneten Luteolin die Formel:

$$C_{12} H_8 O_5$$

bei dem über Schwefelsäure getrockneten:

$$C_{12} H_8 O_5 , \; H_2O$$

Das durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Luteolins mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Blei dargestellte Bleisalz hat folgende Formel:

$$C_{12} H_8 O_5 \overset{II}{Pb} O$$

Moldenhauer hatte aus seinen Analysen folgende Formel berechnet:

$$C_{20} H_{14} O_8$$

Das Luteolin spaltet sich nicht in Zucker und einen neuen Körper und kann daher nicht als ein Glukosid angesehen werden.

Hlasiwetz betrachtet das Luteolin für ein Isomeres oder Metameres des Paradatiscetins, $C_{15} H_{10} O_6$.

Nach der von Schützenberger und Paraf aufgestellten Formel würde dieser Körper ein Isomeres des Morins sein, welchem er sich in vielfacher Beziehung nähert.

Anwendung des Wau.

Der Wau wird nur in der Färberei gebraucht; die Farben, welche die Mordants annehmen, sind denen der Quercitronrinde ähnlich, übertreffen dieselbe aber bedeutend an Aechtheit, nähern sich also in dieser Hinsicht den Krappfarben.

Andere, dem Quercitron nahestehende Farbstoffe, deren Identität mit demselben von Einigen behauptet, von Andern angezweifelt wird.

1) Rutin, Rutinsäure, Melin, Phytomelin.

Hlasiwetz hatte angenommen, daß die von Weiß, Kummel und Borntraeger aus den Blättern der Ruta graveolens dargestellte Rutinsäure oder Rutin sich nicht vom Quercitrin unterscheidet. Stein[1]) giebt diese Identität nicht zu. Er bezeichnet diesen Körper mit dem Namen Melin oder Phytomelin und giebt an, daß diese Verbindung im Pflanzenreiche sehr verbreitet und von dem Quercitrin sowol in seiner Zusammensetzung wie in seinen Eigenschaften verschieden sei.

Das Melin giebt bei der Verbrennung folgende Zahlenwerthe:

Kohlenstoff . . .	50,06
Wasserstoff . . .	5,65.

Das Querein oder das Quercitrin:

Kohlenstoff . . .	54,85
Wasserstoff . . .	5,15.

Es ist weniger gefärbt als das Quercitrin und ist in 14,4 Th. kochendem absoluten Alkohol und 358,9 Th. kaltem absoluten Alkohol löslich. Das Quercitrin erfordert 3,9 Th. kochenden und 23,3 Th. kalten Alkohol.

Die Löslichkeit in Wasser ist ebenfalls verschieden:

	Heiß.	Kalt.
Melin . . .	185,0	109,41
Querein . . .	143,3	24,85.

[1]) Journal für prakt. Chemie, Bd. LXXXV, pag. 351 und Bd. LXXXVIII, pag. 280. — Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, 1862, pag. 359. — Polytechnisches Centralblatt, 1863, pag. 1041.

Die alkoholische Lösung des Melins wird durch essigsaures Blei goldgelb gefällt, während der Niederschlag in Quercitrinlösungen orangegelb ist.

Zur Darstellung des Melins benutzt man am zweckmäßigsten die chinesische Gelbbeere, die Blüthenknöpfchen von Sophora japonica. Man laugt sie mit 80prozentigem Alkohol aus, versetzt zur Entfernung der Verunreinigungen mit einer kleinen Quantität Bleihydroxyd und fügt, nachdem man den ersten Niederschlag abfiltrirt, eine größere Menge Bleihydroxyd hinzu; die gelbe Verbindung wird ausgewaschen, in Alkohol suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Abdampfen erhält man goldgelbe Krystalle.

Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet sich das Melin in Zucker (Glukose) und in einen gelben Körper (Melletin), welcher dem Quercetin sehr nahe steht. Nach Stein läßt sich die Zusammensetzung des Melins durch die Formel $C_{18} H_{24} O_{12}$, nach Zwenger und Dronke durch $C_{25} H_{32} O_{17}$ ausdrücken.

Die beiden letztgenannten Chemiker sind auch der Ansicht, daß zwischen dem Rutin und dem Melin ein Unterschied herrsche. Das Rutin wurde aus der Raute (Ruta graveolens), den Kappern (Capparis spinosa), den Kastanien und noch anderen Pflanzen dargestellt.

2) Robinin.

Dieses Glukosid wurde von Zwenger und Dronke[1]) aus den frischen Blüthen der Akazie (Robinia Pseud-Acacia) erhalten. Die Blumen werden mit Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit zur Syrupskonsistenz abgedampft und der Rückstand mit siedendem Alkohol ausgelaugt. Aus der abgedampften Lösung scheiden sich gelbe Krystalle aus, welche mit kaltem Alkohol ausgewaschen, ausgepreßt und in kochendem Wasser aufgelöst werden. Die Lösung wird durch essigsaures Blei von den fremden Stoffen befreit, der Niederschlag abfiltrirt und der Bleiüberschuß durch Schwefelwasserstoff entfernt, wonach sich beim Erkalten der Flüssigkeit strohgelbe Krystalle ausscheiden.

Das Robinin ist geschmacklos, reagirt neutral und ist in Wasser und kaltem Alkohol wenig löslich, leichter in heißem, unlöslich in Aether. Es schmilzt bei 195° zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten amorph erstarrt und mit Wasser übergossen dasselbe bindet und sich mit ihm zu einer krystallinischen Verbindung vereinigt.

Das Robinin löst sich in Alkalien mit goldgelber Farbe auf. Konzentrirte (namentlich rauchende) Salpetersäure verwandelt es in

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Supplementband I, pag. 257.

Oxalsäure und Pikrinsäure. Verdünnte und kochende Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegen es in einen nicht krystallisirenden und nicht gährungsfähigen Zucker und in Quercetin. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Glukose des Robinins entsteht Oxalsäure und Pikrinsäure.

Es unterscheidet sich von dem Quercin durch seine größere Löslichkeit in kochendem Wasser und durch die Farbe des Niederschlages, welchen es mit essigsaurem Blei giebt.

Aus den Analysen berechnen Zwenger und Dronke die Formel $C_{25} H_{30} O_{16}$.

3) Rhamnoxanthin.

Diese Verbindung wurde von Buchner[1]) aus der Rinde des Kreuzdorns (Rhamnus cathartica) und von Phipson[2]) aus der Rinde, dem Bast und den Gefäßen der Markhülle der Faulbaumzweige (Rhamnus frangula) dargestellt. Es bildet kleine, matt seidenglänzende citronengelbe Krystalle (mikroskopische quadratische Tafeln), welche sich fast nicht in Wasser und Aether, leichter in Alkohol, fetten Oelen, Terpentinöl, Benzol und in Alkalien mit Purpurfarbe auflösen. Es schmilzt bei 250° und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in gelben Nadeln.

Erhitzt man rohes Rhamnoxanthin mit Quarzsand gemischt längere Zeit sehr vorsichtig in einem Glaskolben, so erhält man Blättchen von Rhamnoxanthin und gelbe Nadeln, welche dem Alizarin oder dem Rucin sehr ähnlich sind und sich mit kirschrother Farbe in Alkalien lösen.

4) Farbstoff der Thuja occidentalis.[3])

Kawalier hat in den grünen Theilen der Thuja eine gelbe Substanz, das Thujin, aufgefunden, welches sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Thujetin und in einen nicht krystallisirenden Zucker spaltet, der aus der Fehling'schen Lösung ebenso viel Zucker abscheidet wie Traubenzucker.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXXVII, pag. 218. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLXXVIII, pag. 413. — Journal de pharmacie [3], Bd. XXIV, pag. 50.

[2]) Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, 1858, pag. 473. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CL, pag. 435.

[3]) Kawalier, Journal für prakt. Chemie, Bd. LXXIV, pag. 8. — Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. XXIX, pag. 10.

Die Zersetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{20}H_{22}O_{12}}_{\text{Thujin}} + 2\,H_2O = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_{14}H_{14}O_8}_{\text{Thujetin.}}$$

In der Thuja ist noch eine andere Verbindung enthalten, das **Thujigenin**, welches sich aus dem **Thujin** durch Einwirkung verdünnter Säuren nach folgender Gleichung bildet:

$$\underbrace{C_{20}H_{22}O_{12}}_{\text{Thujin}} + H_2O = \underbrace{C_{14}H_{12}O_7}_{\text{Thujigenin}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Zucker.}}$$

Es scheidet sich in kleinen mikroskopischen, in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslichen Krystallen ab, welche sich in Ammoniak mit grüner Farbe lösen. Man kennt auf ein Acetylderivat des Thujigenins.

Wenn das Thujin und das Thujetin nicht mit dem Quercitrin und dem Quercetin identisch sind, so stehen sie denselben doch sowol in der Zusammensetzung wie in den äußeren Eigenschaften ziemlich nahe.

Fisetholz.

Junger Fustik, Visetholz, Fustet, Bois jaune de Hongrie, du Tyrol.

Dieses Farbholz, welches unter verschiedenen Benennungen bekannt ist, kommt von einem Baume aus der Familie der Terebinthaceen (Rhus cotinus, **Gerberbaum**, **Perrückensumach**, **Perrückenbaum**), welcher auf den Antillen, Jamaika, Tabajo u. s. w., in der Levante, Spanien, Italien, Ungarn, Tyrol und Süd-Frankreich theils wild wächst, theils kultivirt wird. Wir erhalten das Holz aus Dalmatien, Illyrien, Ungarn in geschälten rindenfreien Knüppeln, welche im Innern schön grünlich gelb gefärbt sind. Das amerikanische Fisetholz ist geschätzter als das italienische.

Es enthält 1) einen gelben Farbstoff, 2) einen rothen Farbstoff, 3) eine braune Substanz und einen gerbsäurehaltigen Stoff. Die gelbe Substanz wurde zuerst von **Chevreul** untersucht und **Fustin** genannt. **Bolley**, welcher die Untersuchung dieses Körpers wieder aufgenommen hat, hält ihn für identisch mit dem Quercetin und stellt ihn nach folgendem Verfahren dar: [1])

Man verdampft einen wässrigen Auszug von Fustikholz zur Trockne, laugt den Rückstand mit Alkohol aus, wobei die rothe Verbindung

[1]) Schweizerische polytechnische Zeitschrift, Bd. IX, pag. 22. — Bulletins de la Société chimique de Paris, Bd. II, pag. 479.



in dem unlöslichen Theile zurückbleibt; aus der konzentrirten alkoholischen und mit Wasser versetzten Lösung scheidet sich der gelbe Körper in krystallinischen Krusten aus und kann durch Waschen mit kaltem Wasser, Abpressen, Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser in völlig reinem Zustande erhalten werden.

So nahe das Fustin von Bolley übrigens auch dem Quercetin steht, so unterscheidet es sich von demselben doch in einigen Punkten; mit Zinnchlorür giebt es einen orangefarbenen, nicht einen gelben Niederschlag, und die alkalischen Lösungen desselben färben sich roth. Bolley schreibt diese Erscheinungen der Anwesenheit einer kleinen Quantität rother Substanz zu. Ohne eine genauere definitive Bestätigung dürfen wir indeß nicht annehmen, daß das Quercetin und das Fustin identisch sind.

Der rothe Farbstoff des Fisetholzes wurde bis jetzt noch keiner genaueren Untersuchung unterworfen; wahrscheinlich entsteht er durch eine Umwandlung der gelben Verbindung.

Die Abkochungen des Fustikholzes besitzen eine orange, etwas ins Braune stechende Farbe, einen schwachen Geruch und einen süßlichen und bittern, zusammenziehenden Geschmack. Gegen die verschiedenen Reagentien verhält sie sich folgendermaßen:

Hausenblaselösung	schmutziggelbrother, flockiger Niederschlag.
Kalilauge	rothe Färbung.
Ammoniak	roth ins Gelbe.
Zinnchlorür	orangerother, flockiger Niederschlag.
Alaun	geringer gelber Niederschlag.
Essigsaures Blei	rothe, etwas gelbliche Flocken.
" Kupfer	kastanienbraune Flocken.
Schwefelsaures Eisenoxyd . .	grünbraune Flocken.
Chlor	entfärbt die Flüssigkeit, bringt einen Niederschlag hervor.
Konzentrirte Schwefelsäure . .	löst den Farbstoff mit rothbrauner Farbe auf.

Anwendung. — Das Fisetholz dient hauptsächlich zum Färben von Wolle und Leder und auch zum Gerben des Leders.

Thonerdemordants nehmen eine orangegelbe Farbe an, Zinnmordants färben sich orangeroth. Diese Nüancen sind zwar schön, aber unächt und verändern sich durch Alkalien und Seife.

Farbstoff aus dem Buchweizen, Heidekorn (Polygonum Fagopyrum).[1]

Schunck[2]) hat aus den Blättern der ausgewachsenen Pflanze einen gelben krystallisirenden Farbstoff dargestellt, welcher leicht schmilzt, neutral reagirt und geschmacklos ist; er löst sich in Alkohol und Aether, in konzentrirter Schwefelsäure und Salzsäure; aus letzteren Lösungen wird er durch Wasser wieder gefällt; Alkalien lösen ihn mit tiefgelber Farbe, die Lösungen scheinen sich indeß an der Luft zu zersetzen; in kaltem Wasser löst er sich nur schwer, etwas leichter in kochendem.

Schunck giebt dieser Verbindung die Formel $C_{18} H_{20} O_{10}$ und hält sie für identisch mit dem Rutin und Ilixanthin, welches Moldenhauer[3]) aus den Blättern von Ilex aquifolium erhalten hat. Sie würde hiernach dem Quercitrin sehr nahe stehen, obwol sie mit demselben nicht vollständig identifizirt werden darf.

Die wässrigen Lösungen werden durch essigsaures Aluminium und essigsaures Blei chromgelb, durch essigsaures Kupfer grünlichgelb, durch Eisenvitriol grünlich, durch Eisenchlorid bräunlich gefällt.

Mordancirte Baumwollengewebe nehmen in seinen Lösungen eine ziemlich lebhafte Farbe an.

Man stellt den Farbstoff rein dar, indem man eine durch Leinewand filtrirte Abkochung der Blätter mit wenig Bleizucker fällt, zum Sieden erhitzt und das heiße Filtrat mit etwas Essigsäure vermischt, wonach sich bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit die Verbindung in gelben Krystallnadeln ausscheidet.

Die Rinde und die Wurzel des Granatbaumes enthalten außer Tannin einen gelben, bis jetzt noch nicht genau untersuchten Farbstoff, der sich jedoch in seinem Verhalten beim Färben dem Quercitrin oder dem Quercetin nähert.

Anwendung der gelben Farbstoffe der Quercetingruppe zum Färben und Drucken.

Schon die große Aehnlichkeit aller Quercetinfarbstoffe in ihrer chemischen Zusammensetzung und den äußeren Eigenschaften läßt ver-

[1]) Dingler's polyt. Journal, Bd. CXV, pag. 157.

[2]) Jahresberichte über die Fortschritte in der Chemie, 1857, pag. 489; 1859, pag. 527. — Répertoire de chimie pure, Bd. I, pag. 38. — Chemical gazette, No. 399, pag. 201.

[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CII, pag. 346.

muthen, daß sie sich auch bei ihrer technischen Anwendung ziemlich gleich verhalten; daß man aber in der Praxis eines dieser Färbemittel nicht durch irgend ein anderes aus derselben Gruppe ersetzen kann, hat seinen Grund in dem Umstand, daß der Fabrikant meistentheils nicht den reinen Farbstoff, sondern die vollständige Pflanze oder wässrige Auszüge derselben verbraucht; also kommt der Farbstoff zugleich mit verschiedenen anderen Substanzen je nach der Art des Färbematerials zur Anwendung. Diese Verunreinigungen wirken auf die Farbe, auf die Löslichkeit und auf eine Menge Nebenumstände ein, die zwar wenig wissenschaftliches Interesse bieten, beim technischen Betrieb aber einen bedeutenden Einfluß geltend machen.

Wir wollen für einen Augenblick annehmen, das Rhamnetin und das Quercetin wären ein und derselbe Körper; daraus könnte man nun folgern, daß es beim Färben und Drucken ziemlich gleichgiltig sei, ob man die Quercitronrinde durch Gelbbeeren ersetzt oder umgekehrt; diese Behauptung dürfte indeß wol kein Kolorist als eine Wahrheit anerkennen.

Wenn man sich erst daran gewöhnt hat — und dies wird gewiß früher oder später geschehen —, nur reine Präparate, krystallisirte oder nicht krystallisirte, zu verwenden, so wird man nicht mehr nach dem Material fragen, woraus der Farbenfabrikant den Farbstoff dargestellt, sondern einzig und allein nach dem Kostenpunkt, und die angeführten Verschiedenheiten werden größtentheils fortfallen. Der Umfang dieses Werkes gestattet es nicht, hier auf weitere Details einzugehen und die Gründe anzugeben, weshalb man in bestimmten Fällen der einen Substanz den Vorzug vor der andern giebt; wir beschränken uns darauf, die Befestigungsweise und die Anwendung der Farbstoffe der Quercetingruppe im Großen und Ganzen darzulegen und nebenbei die hauptsächlichen Eigenthümlichkeiten jedes einzelnen anführen.

Kein einziger von ihnen läßt sich ohne Mordant befestigen, weder auf thierischer noch auf vegetabilischer Faser.

Mit Thonerde oder Zinnoxyd mordancirte Stoffe nehmen gelbe, orangegelbe oder nankinggelbe Farben an.

Bei Anwendung von Eisenmordants geht die Farbe von Grau ins Olivengrüne oder Schwarze über.

Mit einem aus Thonerde und Eisen zusammengesetzten Mordant erhält man Oliven- oder Resedafarben.

Mit einem Chrommordant erhält man ein grünliches Gelb.

Diese Farben sind bei den verschiedenen Fasern in bestimmten Grenzen verschieden.

Zum Färben verwendet man: 1) die rohe Pflanzensubstanz, wie sie in den Handel kommt, zu feinerem oder gröberem Pulver vermahlen; 2) dasselbe Produkt nach vorhergehender Behandlung mit verdünnter kochender Schwefelsäure.

Die letzteren Präparate, die im Allgemeinen beim Färben eine höhere Temperatur erfordern, liefern vollere und lebhaftere Farben, indeß lassen sie meist den weißen Grund nicht so rein als die ersteren, und zwar gerade weil man genöthigt ist, einen stärkeren Hitzegrad anzuwenden. Dieser Umstand macht sich namentlich bei dem Leshing'schen schwefelsauren Quercitrin bemerklich.

Enthält der Farbstoff Tannin in beträchtlicher Menge, wie Quercitron, Gelbholz 2c., so ist es vortheilhafter, die Wirkung der Gerbsäure zu neutralisiren, indem man dem Farbebade eine entsprechende Menge Leim zusetzt.

Das Gelbfärben von Kattun geschieht gewöhnlich mit Quercitron oder Quercetin; früher verbrauchte man viel Wau, welcher den Vorzug hat, ächtere und an der Luft haltbarere Farben zu liefern.

Färben von Kattun mit Quercitron.

Die mit dem Mordant bedruckten und wie beim Krapp behandelten Stücke [1]) werden zu je vier in einer Krappkufe gefärbt, welche mit 750 Gramm bis 1,5 Kilogramm Quercitron auf jedes Stück und 60 Gramm starken Leim auf 1 Pfund Quercitron angestellt ist. Der Farbstoff löst sich schnell genug auf, daß man unmittelbar oder kurze Zeit, nachdem das pulverisirte Quercitron hinzugesetzt wurde, die Stücke hineinnehmen kann.

Man färbt 1 Stunde lang, indem man die Temperatur des Bades allmählich auf 30° oder 40° R. steigert, beim Graufärben indeß nicht über 30°. Nach dem Verlassen der Farbflotte wäscht und spült man die Stücke aus und behandelt sie eine Viertelstunde bei einer Temperatur von 30° bis 40° R. in einem Kleienbade, welches 5 Pfund Kleie auf das Stück enthält; ist viel Weiß in dem Stück, so muß man diese Operation wiederholen. Man befreit hierdurch den weißen Grund von der gelben Substanz, welche sich darauf niedergeschlagen hat.

[1]) Man kann auch nach dem Aufdrucken der Mordants dieselben durch eine Passage in kochendem Wasser oder Kreidewasser fixiren und nachher in fließendem Wasser auswaschen.

25. Zeugprobe. Quercitrongelb.
26. Zeugprobe. Quercetingelb.
27. Zeugprobe. Flavingelb.

Färben mit Wau.

Man läßt den Wau vorher eine halbe Stunde lang in dem Wasser des Färbebades kochen, nimmt ihn alsdann heraus, läßt die Abkochung bis auf 50° R. erkalten und bringt bei dieser Temperatur je vier bis sechs mordancirte Stücke hinein. Man gebraucht 10 bis 20 Pfund Wau auf das Stück, je nachdem die Dessins schwer oder leicht sind; enthalten die Stücke viel Weiß, so setzt man sehr zweckmäßig 60 Gramm Leim auf 1 Pfund Wau hinzu. Man erhöht die Temperatur eine halbe Stunde lang auf 60° R. und legt die Stücke nach einer zweimaligen Passage durch ein Kleienbad (10 Pfund auf 1 Stück für Weißboden, 5 Pfund für Gelbboden) einige Zeit auf den Rasen aus, passirt abermals durch Kleie und trocknet sie. Bei zu langem Liegen bräunt sich das Gelb. — Die Weißboden sind weniger unrein und leichter zu reinigen. Die Verschiedenheit in der Behandlung mit Wau richtet sich nach der geringeren Löslichkeit seines Farbstoffes.

Die Granatbaumrinde, welche bisweilen zu Gelb in zusammengesetzten Farben angewendet wird, muß vorher wie Wau abgekocht werden.

Das Färben mit Quercitron, Quercitron und Bablah, Quercitron und Granatbaumrinde geht dem Färben in Krapp für Gelb-Boden oder gelbe und rehbraune Dessins vorher.

Myrtengrün färbt man mit Quercitron und Granatbaumrinde und darauf mit Campecheholz.

Es würde uns hier zu weit führen, alle die vielfachen Abstufungen der Farben anzugeben, die man erzielen kann durch Abänderung des Mordants und des Farbstoffes, der mit dem aus Quercitron oder einem verwandten Stoff dargestellten Gelb, Olivengrün oder Grau verbunden oder übergelegt ist. Eine der wichtigsten dieser zusammengesetzten Farben ist das Grün, eine Mischung von Gelb und Blau. Färbt man ein mit Indigoblau gefärbtes und mit essigsaurem Aluminium mordancirtes Gewebe in Quercitron, Wau, Gelbbeeren ꝛc., so nimmt dasselbe eine grüne Farbe an; vereinigt man in einer Farbe die Elemente von Dampfblau und Dampfgelb, so wird das Endresultat ebenfalls Grün sein. Diese Vereinigung ist insofern von besonderem Interesse, weil es außer dem Chinesischen Grün und dem neuen Anilingrün das einzige Mittel ist, grüne organische Farben auf Geweben herzustellen.

Auf diese Farbenmischungen werden wir nach der Betrachtung der blauen Farbstoffe näher eingehen.

Das Färben von Baumwollengarn geschieht durch Galliren mit Sumach, Behandeln in einem Bade aus essigsaurem Aluminium von 2° B., Ausringen und Färben in einem heißen, mit Zinnsalz versetzten Bade von Quercitronrinde; danach wird das Garn gewaschen und getrocknet.

Für Grün mordancirt man mit essigsaurem Aluminium von 5° B., wäscht mit heißem Wasser aus und färbt in Quercitron. Nach dem Hängen passirt man durch schwache Rothbeize, ringt aus, hängt an die Luft und färbt in einem mit Schwefelsäure neutralisirten Bade von Indigocarmin.

Quercitrongelb auf Seide erhält man durch Mordanciren derselben in einem Alaunbade (10 Th. Wasser, 1 Th. Alaun) und Färben in einem alaunirten oder mit Zinnsalz versetzten Bade von Quercitron. Das Aviviren geschieht mit Seife.

Derselbe Prozeß wird auch beim Wau und beim Gelbholz angewendet.

Grün färbt man wie oben beim Gelbholz angegeben und setzt dem Bade Indigocarmin hinzu.

Wolle wird vorher in einem kochendem Bade von Weinstein und Alaun oder in einem Bade mordancirt, welches auf 10 Kilogramm Wolle 2 Kilogramm Alaun und 20 Gramm Schwefelsäure enthält.

Der Zinnmordant für Wolle besteht aus:

Wasser	8	Pfund
Schwefelsäure . .	8	=
Zinnsalz . . .	2	=

Dampf- und Applikationsfarben.

Die mehr oder weniger konzentrirten Abkochungen der Quercetinfarbstoffe werden häufig zu Dampf- oder Applikationsfarben für Baumwolle, Halbwolle, Wolle und Seide gebraucht.

Werden sie für sich allein und mit dem geeigneten Mordant angewendet, so liefern sie dieselben Farben, welche sie durch Färben zu erzeugen im Stande sind; wenn man sie hingegen mit andern rothen, blauen u. s. w. Farbstoffen zusammenbringt, so kann man hierdurch eine große Mannichfaltigkeit in den Farbtönen bewirken. Man gebraucht hierzu die Abkochungen von Gelbbeeren häufiger als die der andern

Farbematerialien, weil der Farbstoff der ersteren sich bedeutend leichter auflöst und nicht so sehr das Bestreben hat, sich abzuscheiden, wie bei den Abkochungen von Quercitronrinde.

Die Abkochung von Kubaholz dient besonders zu zusammengesetzten Farben von Grün. Das mit Kubaholz erzeugte Gelb ist nicht so rein und geht leicht in Rostgelb über.

Auf Baumwolle. — Als Fixirungsmittel des gelben Farbstoffes, mag er allein oder in Verbindung mit andern Farben zur Anwendung kommen, wird stets Thonerde angewendet; bisweilen setzt man noch Zinnpräparate oder Kupferverbindungen hinzu, die indeß nur eine Nebenrolle spielen (Oxydationsmittel).

Beispiele.

Wesentliche Bestandtheile des Dampfgelb:

1) Farbstoff. — Abkochungen oder Extrakte von Quercitrin oder Extrakte von Gelbbeeren oder Kuba.

2) Mordant. — Essigsaures Aluminium (Rothbeize, Zinnchlorür und Zinnchlorid (stets nur in geringer Menge im Verhältniß zur Thonerde); sie bewirken eher eine Modifikation der Farbe als die eigentlichen Mordants.

3) Verdickungsmittel.

4) Verschiedene Körper, deren Anwesenheit nicht umgangen werden kann: Essigsäure (dient als Lösungsmittel).

Das Gewebe kann vorher mit Thonerde oder zinnsaurem Natrium präparirt sein.

Das Applikationsgelb besteht im Allgemeinen aus Gelbbeeren mit Zinnsalzen; Thonerdemordant.

Beispiele der hauptsächlichsten zusammengesetzten Dampf- und Applikationsfarben, bei welcher Gelb verwendet wird:

Dampfreseda. — Wesentliche Bestandtheile: Quercitronextrakt, holzessigsaures Eisen, Thonerdemordant.

Dampfgrau. — Wesentliche Bestandtheile: Extrakte von Quercitron, Campecheholz, Galläpfel, Eisenvitriol, Holzessigsäure, saures chromsaures Kalium. Oder: Holzessigsaures Eisen, Extrakte von Campecheholz und Quercitron. Oder: Essigsaures Eisen, Extrakte von Gelbbeeren, Abkochung von Galläpfeln.

Dampfolive. — Wesentliche Bestandtheile: Extrakt von Gelbbeeren, essigsaures Eisen, Zinnsalz.

Dampfbraun. — Wesentliche Bestandtheile: Campecheholz, St. Marthenholz, Quercitron, holzessigsaures Aluminium, chlorsaures

Kalium. Oder: Extrakte von St. Marthenholz, Gelbbeeren, Blauholz, Rothbeize, essigsaures Kupfer, Salmiak (spielt eine physikalische Rolle während des Drucks, eine chemische während der Oxydation, siehe Anilinschwarz).

Applikationsbraun. — Bestandtheile: Gelbbeeren- und Campecheholzextrakt, Zinnchlorür und Zinnchlorid, salpetersaures Eisen.

Dampforange. — Bestandtheile: Extrakte von Gelbbeeren und St. Marthenholz, Thonerdemordant, essigsaures Kupfer.

Applikationsorange. — Bestandtheile: Gelbbeeren, St. Marthenholz, Zinnchlorid.

Dampfgrün. — Bestandtheile: Gelbbeeren, Rothbeize, Zinnsalz, Bestandtheile des Dampfblau.

Auf Wolle und Seide wird das Dampfgelb mit Alaun, Zinnsalz und Zinnchlorid befestigt. Gleichzeitig bringt man Oxalsäure hinzu.

28. Zeugprobe. Gelb aus Gelbbeeren ohne Zinn.

29. Zeugprobe. Gelb aus Gelbbeeren mit Zinn.

Aloë.[1])

Aloë ist der verhärtete Saft mehrerer Pflanzen, die zur Gattung Aloë, Familie der Asphodeleen, gehören, am Kap der guten Hoffnung einheimisch sind und in Ost- und Westindien, in Aegypten, Griechenland u. s. w. kultivirt werden.

Der Saft ist in den unterhalb der Epidermis liegenden Gefäßen enthalten; er ist gelblichbraun und besitzt einen sehr bittern Geschmack.

Das vortheilhafteste Verfahren, um ein gutes Produkt zu erhalten, besteht darin, daß man die Blätter nahe bei ihrer Basis abschneidet und sie über einen Behälter aufhängt; der frei ausfließende Saft wird an der Sonne getrocknet. Ein Auspressen der Pflanze oder ein Ausziehen derselben mit heißem Wasser und nachheriges Verdunsten giebt keine guten Resultate.

[1]) Dingler's polytechn. Journal, Bd. LXVII, pag. 135; Bd. LXVIII, pag. 64; Bd. LXXXIX, pag. 158; Bd. CXXXIV, pag. 289; Bd. CXXXV, pag. 312; Bd. CXXXVII, pag. 238. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXXXIV, pag. 229, 236. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXXXIV, pag. 434. — Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. IX, pag. 820. — Bulletins de la Société d'encouragement, Bd. LIV, pag. 669. — Bulletins de la Société chimique (2), Bd. IV, pag. 283. — Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXVI, pag. 149. — Répertoire de chimie pure, Bd. IV, pag. 363, Bd. V, pag. 530.

Man unterscheidet mehrere Sorten Aloë:

1) Kap-Aloë wird aus Aloë spicata, arborescens, linguaeformis dargestellt; sie bildet grünlich schwarzbraune Stücke, die widrig riechen, sehr ekelhaft bitter schmecken und beim Aufbewahren langsam zerfließen.

2) Sokotrina-Aloë wird aus der Aloë socotrina auf der Insel Sokotora gewonnen; sie gleicht der vorigen, ist nur weniger glänzend und fließt beim Aufbewahren nicht auseinander.

3) Leber-Aloë kommt aus Indien, Aegypten und Griechenland und wird durch Auspressen und Konzentriren des Saftes der Blätter von Aloë vulgaris gewonnen.

4) Barbados-Aloë. Die Blätter von Aloë arborescens werden in kochendes Wasser getaucht, ausgepreßt und die Flüssigkeit konzentrirt.

Der eingetrocknete Saft hat ein harzartiges Aussehen; es sind braune Stücken mit grünlichem Reflex, welche ein gelbes oder gelbbraunes Pulver geben. Der Geschmack ist stark bitter, der Geruch stark und aromatisch.

In dem Aloësaft enthaltene oder künstlich daraus dargestellte Farbstoffe. — Aloïn. — Aloëtin. — Aloëtinsäure. — Chrysaminsäure.

Der Aloësaft enthält:

1) eine gelbe krystallisirbare, in kaltem Wasser lösliche Verbindung das Aloïn;

2) einen harzartigen in kochendem Wasser löslichen Körper, das Aloëtin.

Den ersteren Körper, welcher auch Aloëbitter genannt wird, erhält man, wenn man Barbadosaloë — nur diese Sorte kann genommen werden, da das Aloïn in den übrigen Sorten zu sehr mit fremden Bestandtheilen vermischt ist — mit Quarzsand zerreibt und mit kaltem Wasser auszieht. Die Flüssigkeit wird im luftleeren Raum zur Syrupskonsistenz abgedampft und an einen kühlen Ort hingestellt, wo sie sich in einigen Tagen in einen Breï von kleinen körnigen Krystallen verwandelt.

Eigenschaften. — Aus warmem Alkohol umkrystallisirt, bildet das Aloïn sternförmig gruppirte prismatische Nadeln, welche anfangs süß, darauf sehr bitter schmecken und sich wenig in kaltem Alkohol und Wasser, leichter in heißem lösen; die Lösung ist hellgelb. In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich mit orangegelber Farbe auf; die Lösung bräunt sich an der Luft und verharzt.

Die Formel des Aloïns ist nach Stenhouse[1] $C_{17}H_{18}O_7$.

Das Aloëtin oder Aloëharz wurde von Winkler für eine Säure, von Bley für eine Mischung zweier Säuren angesehen. Es ist unlöslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Wasser.

Nach Uler enthält die käufliche Aloë:

Aloïn	69,2
Aloëtin	25,6
Pflanzeneiweiß . . .	5,2

Koßmann,[2] welcher die Kap-Aloë untersucht hat, giebt an, daß zwei Verbindungen darin enthalten sind, eine in Wasser lösliche und eine unlösliche, die beide durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sich in Glukose und in mehrere harzartige saure Körper spalten. Nach seiner Angabe oxydirt sich die Aloëtinverbindung sehr leicht, namentlich bei Anwesenheit von Alkalien. Aus dem löslichen Theil der Aloë, für welchen Koßmann die Formel $C_{17}H_{22}O_{10}$ aufstellt, erhält man durch Zersetzung die harzartige Aloëretinsäure $C_{15}H_{16}O_7$ und das Aloëretin $C_{15}H_{24}O_{20}$, welches ein Oxydationsprodukt der Aloëretinsäure ist.

Das Aloïn bildet die ursprüngliche Form der Aloë, wie sie sich in den saftführenden Gefäßen der Aloë spicata findet; in dieser Form ist die Verbindung krystallinisch und wenig gefärbt. Durch Einwirkung von Wärme, Luft und Wasser wird sie amorph und nimmt eine braune Farbe an.

Der unlösliche Theil, welcher nach Koßmann die Formel $C_{51}H_{60}O_{27}$ hat, giebt mit verdünnter kochender Schwefelsäure Glukose und Aloëresinsäure $C_{15}H_{16}O_6$.

Durch Oxydation und Wasseraufnahme bildet das ursprüngliche Aloïn $C_{17}H_{18}O_7$ während der Konzentration des Saftes lösliche und unlösliche Aloë.

$$\underbrace{3\,C_{17}H_{18}O_7}_{\text{Aloïn}} + O_3 + 6\,H_2O = \underbrace{3\,C_{17}H_{22}O_{10}}_{\text{Lösliche Aloë}}$$

$$\underbrace{3\,C_{17}H_{18}O_7}_{\text{Aloïn}} + O_3 + 3\,H_2O = \underbrace{C_{51}H_{60}O_{27}}_{\text{Unlösliche Aloë}}$$

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXVII, pag. 208.

[2] Journal de pharmacie et de chimie, September 1863. — Répertoire de chimie pure, Bd. V, 1863, pag. 530. — Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie, Bd. XI, pag. 232.

Durch Einwirkung von Salpetersäure giebt die Aloë zwei Nitroderivate.[1]) Das erstere von diesen, die Aloëtinsäure erhält man durch Erhitzen von 1 Th. Aloë mit 8 Th. starker Salpetersäure von 36° B. im Wasserbade; sobald die Einwirkung eintritt, entfernt man vom Feuer, und nachdem sie beendet ist, verdunstet man bei gelinder Wärme, wobei sich ein gelbes Pulver, ein Gemenge von Aloëtinsäure und Chrysaminsäure abscheidet, dessen Menge durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wird. Man trennt die beiden Körper, indem man den erhaltenen gelben Niederschlag mit kochendem Alkohol auszieht, wobei die Chrysaminsäure ungelöst zurückbleibt, oder man behandelt das Gemisch mit kohlensaurem Kalium und zersetzt die von dem chrysaminsauren Kalium abfiltrirte Lösung durch Salpetersäure.

Die Aloëtinsäure ist ein orangefarbenes krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, welches wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich ist. In Kali und Natronlauge löst es sich mit rother, in Ammoniak mit violetter Farbe auf; die Lösung enthält ein Amid. Die Alkalisalze der Aloëtinsäure sind löslich und krystallisirbar, die Salze der alkalischen Erden, Erden und Metalle sind unlöslich.

Die Formel der Aloëtinsäure ist wahrscheinlich

$$2[C_7H_2(NO_2)_2O] + H_2O.$$

Durch Erhitzen mit konzentrirter Salpetersäure verwandelt sie sich in Chrysaminsäure

$$C_7H_2(NO_2)_2O_2.$$

Sacc[2]) giebt folgende Vorschrift zur fabrikmäßigen Darstellung dieses Farbstoffs.

Man erhitzt auf dem Wasserbade 8 Kilogramm Salpetersäure von 36° mit 1 Kilogramm Aloë in größeren Stücken. Sobald die stürmische Einwirkung beendet ist, kann man die mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnte Flüssigkeit, welche alsdann Aloëtinsäure enthält, verwenden. Will man hingegen Chrysaminsäure erhalten, so setzt man anstatt Wasser 1 Kilogramm Salpetersäure hinzu und

---

[1]) Schunck, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXIX, pag. 1; Bd. LXV, pag. 234. — Mulder, Journal für prakt. Chemie, Bd. XLVIII, pag. 1.

[2]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXVI, pag. 149 ff. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXXXIV, pag. 289. — Polytechnisches Centralblatt, 1855, pag. 42. — Polytechn. Notizblatt, 1855, pag. 57.

erhitzt, so lange noch Gasentwickelung stattfindet, und gießt die Flüssigkeit in einem dünnen Strahl in kaltes Wasser.

Die Säure scheidet sich sofort in Flocken aus; man wäscht sie zuerst durch Dekantiren, danach auf einem Filtrum mit Wasser aus, bis dieses Purpurfarbe annimmt. Man erhält auf diese Weise eine Ausbeute von 40 bis 50 Gramm in schön goldgelben Schuppen. Bei dieser Reaktion bilden sich gleichzeitig Oxalsäure und Pikrinsäure.

Die Chrysaminsäure ist in kaltem Wasser kaum löslich, färbt dasselbe indessen doch schön purpurroth; in Alkohol und Aether löst sie sich leicht. Die chrysaminsauren Salze, selbst die der Alkalien, sind in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisiren meistens in kleinen goldgrünen, metallisch glänzenden Nadeln oder Schuppen und verpuffen heftig beim Erhitzen.

Siedende konzentrirte Schwefelsäure zerlegt die Chrysaminsäure unter Entwicklung von Untersalpetersäure, schwefliger Säure, Kohlenoxyd und Kohlensäure in eine violette, in Wasser unlösliche Masse, das Chrysjodin, welches sich durch Ammoniak in eine blaue unlösliche und eine blaue lösliche Substanz zerlegt.

Trägt man Chrysaminsäure in kochende Schwefelkaliumlösung, welche überschüssiges Kaliumhydroxyd enthält, so scheiden sich beim Erkalten der blauen Lösung schöne, im reflektirten Lichte rothe, im durchfallenden indigblaue Nadeln von Hydrochrysamid ab, welche in Wasser und Alkohol unlöslich sind. Zinnchlorür, Schwefelammonium, sowie reduzirende Substanzen überhaupt bewirken eine ähnliche Zersetzung.

Ammoniak bildet mit der Chrysaminsäure zwei Amide. Das eine, das Chrysamid

$$C_7H_8(NO_2)_2NO = \left.\begin{matrix} C_7H(NO_2)O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

krystallisirt in grünlich metallischglänzenden braunrothen Nadeln, das andere, die Chrysamidsäure

$$C_7H_5(NO_2)_2NO_2 = \left.\begin{matrix} N[C_7H(HO_2)_2O]\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ist dunkel olivengrün.

Wir sehen hieraus, daß der Aloësaft sehr reich an gefärbten Verbindungen ist, und wahrscheinlich wird er in der Farbentechnik noch Verwendung finden.

Im Jahre 1840 haben Boutin, 1847 Robiquet und 1854 Sacc versucht, die Farbstoffe der Aloë oder die, welche durch künstliche Behandlung daraus gewonnen werden können, zum Färben der Gewebe zu benutzen.

Die dabei erhaltenen Resultate sind in Kurzem folgende:

1) Eine Abkochung von Sokotrina-Aloë giebt verdickt und mit essigsaurem Aluminium versetzt, nach dem Drucken und Dämpfen auf Kattun eine sehr blasse Haselnußfarbe, auf Wolle ein Zeisiggelb.

2) Dieselbe Abkochung mit holzessigsaurem Eisen versetzt, giebt auf Kattun eine dunkle Haselnußfarbe, auf Wolle Hellbraun.

3) Dieselbe Abkochung giebt mit Natriumaluminat auf Kattun ein sehr lebhaftes Nußbraun, mit zinnsaurem Natrium helle Staubfarbe.

4) Die mit Salpetersäure oder Ammoniak versetzte Aloëlösung giebt auf Wolle ein ziemlich dunkles Braungelb.

Die durch theilweise Oxydation der Aloë erhaltene Aloëtinsäure giebt auf Wolle ein sattes Dunkelbraun, welches beim Durchnehmen durch eine sehr verdünnte Lösung von Zinnchlorid heller und durch Zinnchlorür dunkel manganbraun wird.

Sättigt man dieselbe Lösung der Aloëtinsäure mit Ammoniak, so erhält man auf Wolle eine dunkle Moosfarbe, auf Baumwolle ein schönes Mäusegrau, welches sich im Seifenbade hält.

Versetzt man dieselbe Farbe mit Zinnchlorid, so erhält man auf Wolle ein dunkles Manganbraun, und mit essigsaurem Aluminium vermischt auf Wolle ein hübsches Moosgrün und ein schönes Grau auf Kattun. Passirt man die Wolle durch aloëtinsaures Ammonium und trocknet an der Luft, so erhält man eine sehr ächte moosgrüne Farbe. Chrysaminsäure allein färbt Wolle dunkelbraun, Seide purpurbraun. Chrysaminsaures Natrium giebt auf Wolle ein schönes Zimmetbraun. Mit essigsaurem Aluminium mordancirte Gewebe färben sich in Chrysaminsäure schön violet; die Farbe ist indessen in Seife nicht haltbar. Mit zinnsaurem Natrium präparirte Gewebe nehmen eine schöne graue Farbe, nicht präparirte Gewebe eine Nußfarbe an.

Chrysaminsaures Ammonium giebt mit Zinnchlorid versetzt folgende Farben:

Rostgelb auf Baumwolle.
Zimmetbraun auf Seide und Wolle.

Mit Alaun:

Rostgelb auf Seide und Baumwolle } vor dem Dämpfen.
Gelb auf Wolle

Perlgrau auf Baumwolle } nach dem Dämpfen.
Modefarben auf Seide
Holzfarben auf Wolle

Mit Eisenvitriol oder Zinnchlorür.

Braun auf Baumwolle, Seide und Wolle vor und nach dem Dämpfen.

Curcuma, Gelb- oder Gilbwurzel, Indianischer Safran. Terra merita, Turmerik. — Kiang-Hoang.

Die Curcuma ist die Wurzel oder richtiger der unterirdische Stengel einer Pflanze aus der Familie der Scitamineen des Curcuma-Ingwers (Curcuma tinctoria).

Es giebt zwei Arten Curcumawurzel, nämlich die runde (Curcuma rotunda), welche hauptsächlich zum Färben dient, und die lange (Curcuma longa), welche in Indien zum Würzen der Nahrungsmittel gebraucht wird. Sie kommt in gegliederten Wurzelstöcken vor, welche dicht, hart und fest, innen schön safrangelb, außen grünlichgelb gefärbt sind; sie riecht stark ingwerartig, schmeckt brennend aromatisch-bitter und färbt den Speichel gelb. Die längliche, höckrige, krumm gebogene, fingerdicke Wurzel wird mehr geschätzt als die runde.

Sie wächst in Ostindien, Malabar, Zeylon, Java, Baly, den molukkischen Inseln, China, Cochinchina, Westindien, Barbados, Tabago u. s. w. theils wild, theils wird sie angebaut.



Fig. 7.

Die aus Bengalen stammende Curcuma soll die beste sein. Um den Farbstoffgehalt zu untersuchen, macht man einen Färbeversuch auf Wolle oder Seide und vergleicht die Farbe mit der aus einer guten Curcumawurzel erhaltenen.

In China giebt man der Wurzel der weißblühenden Pflanze (Yo-Kin) den Vorzug. Die Wurzel ist ungefähr daumenlang und fingerdick und hat transversale Streifen.

Nach Vogel und Pelletier sind die Bestandtheile der Curcumawurzel folgende:

1) Holzfaser,
2) Stärkemehl,
3) gelbfärbende Substanz,
4) braunfärbende Substanz,
5) Gummi,
6) ein wohlriechendes, flüchtiges, scharfes Oel,
7) etwas Chlorcalcium.

Schützenberger hat ebenfalls eine größere Menge Pektinstoffe darin gefunden.

Mit Wasser läßt sich das Pigment nur sehr schwierig ausziehen, bedeutend leichter mit Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen. Konzentrirte Lösungen besitzen eine braunrothe, verdünnte eine gelbe Farbe.

Eine alkoholische Lösung verhält sich gegen die verschiedenen Reagentien folgendermaßen:

Reagens	Wirkung	
Zinnchlorür	röthlicher	Niederschlag.
Essigsaures Blei	kastanienbraunrother	Niederschlag.
Salpetersaures Blei . . .	hellgelber	Niederschlag.
Salpetersaures Silber . .	röthlich gelber	Niederschlag.
Salpetersaures Quecksilber .	röthlich gelber	Niederschlag.
Schwefelsaures Eisenoxyd .	kein Niederschlag, die Lösung nimmt eine braune Farbe an.	

Aetzende Alkalien und Kalk färben das Pigment und seine Lösungen braun. Verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung, konzentrirte Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure) lösen den Farbstoff mit rother Farbe auf; bei Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe, und der Farbstoff scheidet sich in gelben Flocken aus.

Farbstoffe der Curcumawurzel.
Curcumin. [1])

Das Curcumin ist bis jetzt noch wenig untersucht und trotz der Arbeiten von Vogel und Pelletier nur wenig bekannt. Um dasselbe darzustellen, laugt man die gepulverte Wurzel wiederholt mit kochendem Wasser aus und extrahirt die getrocknete Masse, um die fetten und harzartigen Stoffe zu entfernen, mehrmals mit Schwefelkohlenstoff, welcher das Curcumin nicht löst. Der Rückstand kann mit kochendem Alkohol oder mit Alkalilauge ausgezogen werden; im ersteren Falle verdampft man zur Trockne und laugt den Rückstand mit Aether aus, im letzteren versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure, trocknet den Niederschlag und behandelt ihn gleichfalls mit Aether.

Der durch Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Farbstoff kann noch durch Fällen der alkoholischen Lösung mit essigsaurem Blei weiter gereinigt werden; man wäscht den Niederschlag aus und zersetzt ihn mit Schwefelwasserstoff. Das mit dem Farbstoff vermischte Schwefelblei wird getrocknet und mit Aether extrahirt.

Er bildet eine durchscheinende, blättrige, nicht krystallinische, zimmetfarbene Masse, die ein gelbes Pulver giebt, schon bei 40° schmilzt und in Aether, Alkohol, den flüchtigen Oelen, Alkalien und konzentrirten Säuren, nicht aber in Wasser löslich ist. Die alkalischen Lösungen sind rothbraun. Durch Einwirkung von Borsäure erleidet das Curcumin eine interessante Modifikation, welche E. Schlumberger [2]) neuerdings untersucht hat.

Man weiß seit langer Zeit, daß das sogenannte Curcumapapier (mit einem alkoholischen Auszug von Curcumawurzel getränktes Papier) sich durch gleichzeitige Einwirkung einer Mineralsäure (Chlorwasser-

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XLIV, pag. 297. — Archiv der Pharmacie (2), Bd. XCVII, pag. 239; Bd. CVI, pag. 169. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLII, pag. 59; Bd. CLIII, pag. 158. — Polytechnisches Centralblatt, 1859, pag. 751. — Chemisches Centralblatt, 1859, pag. 397. — Journal de pharmacie, Bd. II, (2), pag. 20. — Journal des connaissances médicales et pharmaceutiques, Bd. XXVI, pag. 315. — Répertoire de chimie appliquée, Bd. I, pag. 304.

[2]) Bulletins de la Société chimique de Paris, 2. Série, Bd. V, pag. 91. — Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, 1866, pag. 238. — Chemisches Centralblatt, 1866, pag. 964.

stoffsäure) und Borsäure braun färbt, welche Farbe durch Alkalien schön blau wird. — Kocht man einen alkoholischen Auszug von Curcumin mit Borsäure, so nimmt er eine orangerothe Farbe an und man kann alsdann durch Wasser nach dem Erkalten ein zinnoberrothes, aus einer Verbindung des Farbstoffes mit Borsäure bestehendes Pulver ausfällen. Durch länger fortgesetzte Einwirkung von Wasser zersetzt sich diese Verbindung; die Borsäure löst sich auf, während eine gelbe harzartige, von dem Curcumin verschiedene Substanz, das Pseudocurcumin, zurückbleibt, das mit Borsäure und Chlorwasserstoffsäure keine rothe Färbung mehr giebt und sich in Alkalien mit grünlich grauer Farbe auflöst.

Die Borsäureverbindung des Curcumins giebt mit Alkalien purpurviolette Lösungen, deren Farbe jedoch bald in Grau übergeht. Erhitzt man eine alkoholische Lösung dieses Borsäure-Curcumins mit Chlorwasserstoffsäure bis zum Kochen, so nimmt die Lösung sehr schnell eine dunkelblutrothe Farbe an. Beim Erkalten scheidet sich ein neuer Körper aus, das Rosocyanin, während Borsäure in Lösung bleibt.

Man reinigt den neu entstandenen Körper durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol und reinem Wasser, um ihm alle Borsäure zu entziehen, trocknet den Rückstand und löst ihn in einer kochenden Mischung aus 2 Th. Alkohol und 1 Th. Essigsäure auf, filtrirt heiß ab und läßt erkalten. Das Rosocyanin scheidet sich ab, während das ebenfalls darin enthaltene Pseudocurcumin in Lösung bleibt; es wird getrocknet und mit Aether ausgelaugt, um die letzten Spuren der gelben Substanz zu entfernen.

Das reine Rosocyanin bildet eine aus feinen verfilzten Nadeln zusammengesetzte Masse von schön kantharidengrünem Reflex; es ist ganz unlöslich in Wasser, Aether, Benzin, sehr leicht löslich in Alkohol, namentlich wenn man einen Tropfen Säure hinzufügt; die Lösung besitzt eine prachtvoll intensiv rothe Farbe, welche an Schönheit mit den Fuchsinlösungen rivalisiren kann; durch fortgesetztes Kochen geht die Farbe dauernd in Gelb über. Die alkoholischen Lösungen des Rosocyanins werden durch Ammoniak prachtvoll rein blau gefärbt, welche Färbung indeß nicht beständig ist und nach einiger Zeit in schmutziges Grau übergeht; durch Säuren nimmt die Lösung ihre ursprüngliche rothe Farbe wieder an. Kalk- und Barytwasser geben einen blauen Niederschlag. Wegen dieses leichten Wechsels der Farbe hat Schlumberger den Namen Roseocyanin oder Rosocyanin vorgeschlagen. Es enthält keine Borsäure. Die Beziehungen, welche in

der Zusammensetzung des Curcumins, Rosocyanins und Pseudocurcumins obwalten, sind ebensowenig bekannt, wie die wirkliche Zusammensetzung des Curcumins.

Es ist möglich, daß die Farbenwandlungen des Curcumins, welches unter dem Einfluß wenig energischer Reagentien aus Roth in Blau und darauf in Gelb übergeht, in irgend einer Beziehung zu den Erscheinungen steht, welche man bei dem Blühen der Blumen beobachtet. Man kann sich z. B. fragen, ob das Roseocyanin Schlumberger's nicht den von Fremy und Cloëz untersuchten rothen Farbstoff der Blumen oder das Cyanin repräsentirt, welches wie jenes durch Alkalien blau wird. — Sollte sich diese nicht unwahrscheinliche Meinung durch eine neuere, mehr ins Einzelne gehende Untersuchung bestätigen, so wäre hiermit ein vortreffliches Mittel gegeben, den rothen Farbstoff der Blumen, welcher auf direktem Wege nur schwierig gewonnen werden kann, mit Leichtigkeit im Großen künstlich darzustellen.

Anwendung. — Die Curcuma ist der einzige von allen gelben Pflanzenfarbstoffen, welcher sich ohne Beize mit der vegetabilischen Faser als Farbe verbindet. Das Pigment besitzt zu den Erd- und Metallbasen keine Verwandtschaft, so daß die Farben weder dadurch entwickelt, noch dauerhafter befestigt werden. Bei der Schönheit der gelben Nüance und der Leichtigkeit, mit welcher sich die Stoffe färben lassen, ist es zu bedauern, daß die Farbe nicht haltbar ist und an der Sonne sehr schnell bleicht, weshalb sie auch nur eine sehr beschränkte Anwendung findet. Man benutzt sie zum Färben von Papier, Holz, Butter, Pomade u. s. w. Die Indier benutzen sie an Stelle des Safrans, um den Reis zu färben und sich die Haut gelb zu bemalen.

Die Chinesen bedienen sich des Kiang-Hoang, um Seide gelb zu färben. Dieses Gelb ist zwar sehr wohlfeil, aber auch sehr unächt. Auf die gepulverte Curcumawurzel wird kochendes Wasser gegossen, umgerührt und nach dem Absetzen dekantirt. Das Bad wird mit Citronensaft angesäuert und die Seide darin gut durchgearbeitet. Auf Seide, Wolle und Baumwolle befestigt man den Farbstoff der Curcumawurzel durch Passiren des Gewebes durch einen kochenden Absud der Wurzel. Man kann auch durch Aufdrucken eines alkoholischen oder essigsauren Auszugs und nachheriges Dämpfen die Farbe befestigen oder eine schwach alkalische Lösung aufdrucken.

Persoz hat gute Resultate erhalten, indem er als Druckfarbe eine aus kohlensaurem Natrium, Curcuminlösung und Tournantöl bereitete Emulsion anwendete und nach dem Trocknen die Stoffe mit einer Säure behandelte.

Kurrer[1]) hat auch Gelbgrund mit schwarzem und rothem Aufdrucke zusammen in einem Curcumabade, welchem Fernambukholz-Absud und Gallus zugesetzt waren, ausgefärbt. Hierbei wurde für den schwarzen Druck zur Hälfte holzessigsaures Eisen von 12° B. und gewöhnliche Eisenbeize von 7°, für Roth essigsaures Aluminium von 8° mit Stärke verdickt aufgedruckt und in dem oben angegebenen Bade gefärbt, indem die Temperatur auf 76° bis 78° gesteigert wurde.

Für ein Stück $\frac{3}{4}$ breiten, 45 Ellen langen Kalikot sind erforderlich:

Fernambukholz . . .	3 Pfund
Curcuma	$1\frac{1}{4}$ „
Gallus	$\frac{1}{4}$ „

Hierbei wird auf den mordancirten Stellen das Roth und Schwarz durch das Brasilin, das Fernambukholz und den Gallus gebildet, während der Grund durch das Curcumin gelb gefärbt wird.

Gelbe chinesische Stoffe.

In seiner bedeutenden Arbeit über das chinesische Grün giebt Rondot folgende gelbe Farbstoffe an, welche von den Chinesen angewendet werden.

1) Der Hoang-teng, kleine, gewundene, ästige Bruchstücke von 0,010 bis 0,015 Meter Durchmesser, von bitterm Geschmack, mit dünner, runzliger, braungelber Rinde und im Innern gelb. Dieses Produkt scheint von Menispermum tinctorium oder Cocculus fibraurea tinctoria (Tien-sien-tan der Chinesen — Cayvang-dang der Cochinchinesen) herzustammen.

Der Farbstoff kann mit kaltem oder warmem Wasser ausgezogen und der Auszug unmittelbar ohne Mordant zum Färben verwendet werden. Man benutzt dieses Färbemittel, um die zum Färben mit Safflor bestimmten Stücke zu grundiren.

2) Der Hoang-pe-pi, die Rinde von Hoang-pe-mou oder Pterocarpus flavus oder vielleicht auch von Hymenolobium, einem hohen, in den Provinzen von Sse-Tschouen und Kouang-si wachsenden Baume.

Der Farbstoff läßt sich mit Wasser ausziehen und kann ohne Mordant zum Färben verwendet werden. Die Nüancen sind röthlich gelb.

[1]) von Kurrer: Die Druck- und Färbekunst in ihrem ganzen Umfange. Wien, 1848. Bd. I, pag. 285. — Persoz, Traité de l'impression des tissus, Bd. III, pag. 56.

3) Der Ti-Hoang ist die Wurzel einer Pflanze, wahrscheinlich der Rhamnesia sinensis; sie ist gelb wie die Mohrrübe.

4) Wongsky, Wongshy, Wongschy, Hoang-tschy, ist die Frucht der Gardenia grandiflora (Chinesische Gelbschoten, Gousses de Chine). Dieses Produkt wurde von Stein,[1]) Orth,[2]) Th. Martius, Meyer und F. Rochleder[3]) untersucht.

Nach Rochleder enthalten die Gelbschoten Pektin, Rubichlorsäure und schließlich einen gelben Farbstoff. Letzterer soll mit dem Crocin identisch sein, welches im Safran (Blüthen von Crocus sativus) enthalten ist. Um den Farbstoff zu isoliren, kocht man die gepulverten Gelbschoten mit Alkohol aus und filtrirt die nach dem Abdampfen des Alkohols zurückbleibende Flüssigkeit, nach dem Verdünnen mit Wasser rührt man sie mit Aluminiumhydroxyd an, filtrirt nach mehreren Tagen und fällt das Filtrat durch neutrales essigsaures Blei. Der Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das mit dem Farbstoff vermischte Schwefelblei mit Alkohol extrahirt. Man verdampft zur Trockne und laugt den Rückstand mit Wasser aus. Hierbei erhält man das Crocin als ein rosenrothes, amorphes Pulver (s. Safran).

Der Hoang-tschi dient in China zum Gelbfärben und bildet einen wesentlichen Bestandtheil der zum Grünfärben von Baumwolle verwendeten Farbe; ferner wird er zum Grundiren von Seiden- oder Baumwollenzeugen vor dem Scharlach-, Kirsch- oder Carmoisinrothfärben mit Safflor gebraucht und vermehrt die Aechtheit und Lebhaftigkeit der Farbe.

Andere Arten von Gardenia, wie Gardenia radicans, florida, liefern ebenfalls Früchte, die zum Gelbfärben verwendet werden können.

In China gebraucht man die drei erwähnten Sorten nicht ohne Unterschied; auch die Größe der Früchte ist verschieden; die der Gardenia grandiflora oder des Wonschy sind länglich, die der andern mehr eiförmig.

Persoz hat Versuche mit dem Farbstoff des Hoang-tschi gemacht, welchen er von Dr. Martius in Erlangen erhalten hatte. Er behandelte die Samenkapseln und die Samen mit Schwefelkohlenstoff, um das Fett fortzuschaffen, und zog darauf den Farbstoff mit Holzgeist

[1]) Chemisch-Pharmaceutisches Centralblatt, No. 9, pag. 140.

[2]) Neues Repertorium für Pharmacie, Bd. IV, pag. 12 bis 17.

[3]) Ebend., Bd. IV, pag. 365 bis 367. — Journal für prakt. Chemie, Bd. LXXIV, pag. 1. — Dingler's polyt. Journal, Bd. CXIV, pag. 136. — Répertoire de chimie appliquée, Bd. I, pag. 87.

aus; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein röthlicher, krystallinischer, in Wasser löslicher Rückstand zurück. Der Farbstoff giebt auf Baumwolle, welche mit Thonerde oder Zinnoxyd gebeizt ist, gelbe, mit Eisenmordants olivenfarbene Nüancen, mit nicht mordancirter Seide verbindet er sich direkt. Das Färbebad wird aus einer Abkochung der Früchte oder Samen angestellt; auf den Liter setzt man 2 Gramm Alaun und 1 Gramm Oxalsäure hinzu. Temperatur des Bades 40° bis 50°. Die Farbe ist rein gelb und verändert sich durch Säuren und Alkalien nicht. Um Wolle zu färben, beizt man mit Zinnsalz oder mit Alaun oder essigsaurem Aluminium.

Der Name Hoang-tschi wird auch für den gelben Farbstoff der Blumen von Carthamus tinctorius gebraucht. Um diesen darzustellen, packt man die Blumen in einen Sack von Leinewand und zieht sie zuerst mit reinem Wasser, dann mit gesäuertem Reiswasser aus. Der gelbe Saft wird zum Grundiren von Scharlach und Roth auf Seide verwendet. Hieraus ergiebt sich, daß der chinesische Safflor, welcher vier bis fünf Mal größeres Färbevermögen besitzt als der beste indische, größtentheils von der gelben Substanz befreit ist.

Die Chinesen behaupten, daß die Aechtheit und der Glanz ihrer Safflorfarben von dem gelben Grund herrühre.

Safran.

Mit diesem Namen bezeichnet man die getrockneten Blüthennarben des Crocus sativus, einer Pflanze aus der Familie der Irideen. Die Pflanze ist ein Zwiebelgewächs, sie blüht im Oktober und wächst in den meisten Gegenden Europas, hauptsächlich in Spanien, Oestreich, Südfrankreich bei Avignon u. s. w.

Der Safran enthält einen Farbstoff, den wir schon beim Wongschy erwähnten; er wurde von Quadrat[1]) entdeckt und kann auf folgende Weise dargestellt werden. Der zur Entfernung des Fettes und der Harze mit Aether extrahirte Safran wird mit Wasser gekocht, der wässrige Auszug mit basisch essigsaurem Blei gefällt; der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, mit Alkohol ausgekocht und ferner so behandelt, wie es bei dem Wongschy angegeben ist.

Das Crocin, auch Safranin genannt, ist ein rosenrothes,

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXX, pag. 340. — Journal für praktische Chemie, Bd. LVI, pag. 68. — Pharmaceutisches Centralblatt, 1852, pag. 411.

beim Zerreiben lebhaft rothes, geruchloses Pulver, welches sich leicht in Wasser, Alkohol und Alkalien mit orangegelber Farbe, sehr wenig in Aether löst. Beim Erhitzen färbt es sich zuerst schwärzlichbraun, wird bei 150° rothglänzend, bei 180° rothbraun und zersetzt sich bei 200° vollständig.

Konzentrirte Schwefelsäure löst es anfangs mit indigblauer, dann mit violetter Farbe auf.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt es sich in Zucker und eine neue Verbindung, das Crocetin; letzteres ist ein dunkelrothes amorphes Pulver, welches sich wenig in Wasser und Aether, leichter in Alkohol auflöst. Mit Zinnsalz gebeizte Zeuge werden beim Kochen damit schmutzig grüngelb gefärbt, nehmen aber mit verdünntem Ammoniak eine goldgelbe, gegen Licht und Seife ächte Farbe an.

Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{58}H_{84}O_{30}}_{\text{Crocin}} + 5H_2O = \underbrace{C_{34}H_{46}O_{11}}_{\text{Crocetin}} + \underbrace{4C_6H_{12}O_6}_{\text{Zucker.}}$$

Die Formeln sind nur aus den Resultaten der Analyse berechnet und noch nicht durch andere kontrolirende Versuche definitiv festgestellt.

Berberitzenwurzel.

Die Wurzel des gemeinen Sauerdorns oder der Berberitze (Berberis vulgaris) wird ebenfalls als Färbemittel angewendet. Der zur Familie der Berberideen gehörende Strauch wächst in ganz Europa und Indien wild.

Der gelbe Farbstoff ist namentlich in der Rinde der Wurzel enthalten, in welcher er 17 Prozent beträgt, im Stamm findet er sich nur um das Mark herum und unter der Rinde abgelagert, der größere Theil des Holzes enthält keinen Farbstoff. Die Wurzel ist ästig, unregelmäßig gedreht und von gelber Farbe und bitterem Geschmack.

Berberin, Farbstoff der Berberitzenwurzel.[1])

Der gelbe Farbstoff der Berberitzenwurzel unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung wesentlich von den andern gelben Farbstoffen. Er

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie: Buchner, Bd. XXIV, pag. 228. — Fleitmann, Bd. LIX, pag. 160. — Boedeker, Bd. LXVI, pag. 384; Bd. LXIX, pag. 40. — Dyson Perrins, II. Supplementarband,

ist eine organische Base oder ein zusammengesetzter Ammoniak, enthält also Stickstoff.

Man findet dieselbe Verbindung in ziemlich beträchtlicher Menge auch in der Colombowurzel (Wurzel von Cocculus palmatus), einer Menispermee in Afrika und Indien. Dyson Perrins hat das Vorhandensein des Berberins nachgewiesen in Hydrastis canadensis (4 Prozent), in dem gelben Färbeholz von Ober-Assam (wood unpar, India-Museum zu London), in der St. Johanniswurzel, einer holzigen Wurzel vom Rio Grande; in einer gelben Färberinde von Boyota (7 Prozent), (pachnelo, Baum aus Boyota, Museum zu Kew) in der Wurzel von Coptis teeta oder Mahmira, einer Ranunculacee aus Hindostan und China (8 Prozent). Stenhouse fand das Berberin in einer gelben Rinde aus Abeocouta in Westafrika (nach Daniels von Caelocline polycarpa). Das Xanthopikrin, welches von Chevallier und Pelletan[1]) aus der als fiebervertreibendes Mittel angewendeten Rinde von Xanthoxylum Clava-Herculis, eines Strauches aus der Familie der Rutaceen, dargestellt wurde, ist ebenfalls nur Berberin.

Zur Darstellung des Berberins kocht man die Berberizenwurzel mit Wasser aus, konzentrirt den wässrigen Absud und fügt Alkohol hinzu, wodurch die fremden Substanzen niedergeschlagen werden. Nach dem Filtriren destillirt man die größte Menge Alkohol ab, läßt die Lösung an einem kühlen Orte längere Zeit stehen und reinigt das in gelben Krystallnadeln anschießende Berberin durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser oder Alkohol. Die Ausbeute aus der Wurzel beträgt 1,3 Prozent.

Aus den käuflichen Extrakten der Berberizenwurzel scheiden sich ebenfalls nach längerer Zeit Krystalle von Berberin aus.

Eigenschaften. — Feine gelbe seidenglänzende Nadeln, welche bei 120° schmelzen, in 500 Th. Wasser von 12°, sehr leicht in heißem Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind.

Die Formel des Berberins ist $C_{20}H_{17}NO_4$. Diese Formel wurde durch Untersuchung mehrerer Salze kontrolirt, unter anderen des Platindoppelsalzes von der Formel: $C_{20}H_{17}NO_4, HPtCl_3$.

---

pag. 171; Bd. LXXXIII, pag. 276. — Stenhouse, Bd. XCV, pag. 108. — Henry, Bd. CXV, pag. 122; Bd. CXXII, pag. 256. — Répertoire de chimie pure, Bd. III, pag. 105; Bd. IV, pag. 367; Bd. V, pag. 423. — Répertoire de chimie appliquée, Bd. IV, pag. 469.

[1]) Journal de chimie médicale, Bd. II, pag. 314.

Das Berberin bildet mit den meisten Säuren im Allgemeinen schwer lösliche Salze; das chlorwasserstoffsaure Berberin ist ziemlich leicht löslich; Platinchlorid fällt einen gelben, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag von der angegebenen Formel.

Wasserstoff im status nascens verwandelt es in eine farblose Base, das Hydroberberin $C_{20} H_{21} NO_4$. Eine verdünnte Lösung von Jod in Jodkalium fällt alkoholische Lösungen der Berberinsalze in grünen perlmutterglänzenden Blättchen.

Die Eigenschaften dieses Körpers erinnern an die des Chrysanilins; wie dieses, läßt es sich direkt auf den thierischen Fasern ohne Mordant befestigen.

Man benutzt die Berberizenwurzel in konzentrirten Abkochungen zur Saffianfärberei und zum Gelbfärben der Seide. Die gelbe Nüance ist ziemlich rein; das Färbebad wird aus einer Abkochung von Berberizenwurzel und Zusatz von Alaun angestellt.

Gelbe Farbstoffe der Blumen.

Xanthin und Xantheïn.

Fremy und Cloëz haben die gelben Farbstoffe der Blumen untersucht und gefunden, daß die Blumenblätter zwei gelbe Verbindungen enthalten, von welchen die eine, Xantheïn, in Wasser löslich, die andere, Xanthin, unlöslich ist. Zur Darstellung ist die Sonnenblume (Helianthus annuus) am geeignetsten. Man laugt die Blumenblätter mit kochendem absoluten Alkohol aus und verseift den beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden, mit Fett vermischten Farbstoff mit einer kleinen Menge eines Alkalis. Die so erhaltene Seife wird mit einer Säure zersetzt und die Fettsäure mit kaltem Alkohol behandelt, wodurch das Xanthin als harzartige, nicht krystallisirende, in Alkohol und Aether lösliche Masse zurückbleibt. Diese Substanz ist vielleicht mit dem Curcumin oder vielmehr dem Pseudocurcumin Schlumberger's identisch.

Das Xantheïn ist in Wasser sehr leicht löslich und findet sich hauptsächlich in den Blumenblättern der gelben Dahlia; man kocht diese mit Alkohol aus, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit Wasser aus, dampft abermals ein und laugt mit absolutem Alkohol aus. Die mit Wasser verdünnte Auflösung wird durch neutrales essigsaures Blei gefällt, der Niederschlag in Wasser suspendirt und durch Schwefelsäure zersetzt und die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Der Farbstoff ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser,

krystallisirt aber aus keinem dieser Lösungsmittel. Alkalien färben ihn tief dunkelbraun, Säuren stellen die gelbe Farbe wieder her. Mit den meisten Metalloxyden bildet er gefärbte Lacke und giebt beim Färben ziemlich lebhafte gelbe Nüancen.

Ueber die chemischen Eigenschaften, die Zusammensetzung und den inneren Zusammenhang dieser beiden Produkte weiß man noch nichts Genaueres, so daß man sie nicht mit dem einen oder dem andern gelben Pflanzenfarbstoff in Beziehung bringen kann.

Schwartz [1]) hat Färbeversuche angestellt, um den Gehalt verschiedener Blumen und Blätter an gelbem Farbstoff abzuschätzen, welcher sich mit den Thonerdemordants zu vereinigen im Stande ist. In den Kreis seiner Untersuchungen hat er die Blumen der Kartoffeln, die Blumen und Blätter der Linde, die Blätter der Erle, der Pappel, des Kastanienbaums und der Eiche gezogen.

Alle diese Substanzen enthalten bedeutend weniger Farbstoff als Wau oder Quercitron; hinsichtlich der Aechtheit nähern sich die Farbentöne denen der Quercitronrinde.

Die reinsten und reichsten Nüancen wurden aus den Blättern der Kastanie und den Blumen der Kartoffeln erhalten. Die mit Nußbaumblätter erzeugte Farbe geht ins Orange.

Fast in allen Ländern Europas existiren Pflanzen, deren Blumen ziemlich reich an gelben Farbstoffen sind, und welche zum Olivenfärben benutzt werden. [2]) Zu diesen gehört unter andern die Salbei (Salvia colorans).

Carotin. Gelber Farbstoff der rothen Mohrrübe (Daucus carota). [3])

Der gelbe Farbstoff der Mohrrüben ist von Wackenroder, Robiquet, Regnault, Zeise und zuletzt vorzüglich von Husemann untersucht worden.

---

[1]) Erdmann's Journal für technische und ökonomische Chemie, Bd. VII, pag. 322.

[2]) Dingler's polytechn. Journal, Bd. XXIV, pag. 186; Bd. XXXV, pag. 44; Bd. LII, pag. 141. — Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. III, pag. 181.

[3]) Berzelius' Jahresbericht, Bd. XII, pag. 277. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXII, pag. 380; Bd. CXVII, pag. 200. — Annales de chimie et de physique (2), Bd. LXVIII, pag. 159; (3), Bd. XX, pag. 125. — Annales de chimie, Bd. LXXVI, pag. 302.

Man preßt zerriebene Mohrrüben zuerst für sich, dann den Rückstand noch mit Wasser aus und vermischt die Preßflüssigkeiten mit etwas Gallustinktur und verdünnter Schwefelsäure. Der zähe Rückstand wird gesammelt, ausgewaschen, abgepreßt und 6 bis 7 mal mit dem fünffachen Volumen Alkohol von 80° ausgekocht, wodurch sich Mannit und eine weiße krystallinische Substanz, das Hydrocarotin $C_{18}H_{30}O$, lösen. Der in Alkohol unlösliche Rückstand wird mit Schwefelkohlenstoff ausgelaugt, die Lösung verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der konzentrirten Flüssigkeit scheidet sich das Carotin in ziemlich voluminösen, rothbraunen, sammetglänzenden Krystallen aus, welche nach florentinischer Veilchenwurzel riechen und sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und den flüchtigen Oelen, schwer in Aether, Chloroform und Alkohol, nicht in Wasser lösen. Am Lichte, namentlich im direkten Sonnenlicht und durch Erhitzen werden die Krystalle farblos, lösen sich alsdann in Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol und scheiden sich aus den Lösungen nur amorph ab. Konzentrirte Schwefelsäure färbt es sofort purpurblau und löst es mit violetter Farbe. Trockne schweflige Säure färbt das Carotin sofort dunkelindigblau.

Formel des Carotins: $C_{18}H_{24}O$ (?).

Purree. (Jaune indien).[1]

Dieser gelbe Farbstoff, welcher erst vor einigen Jahren in faustgroßen, äußerlich dunkelbraunen, im Innern orangegelben Kugeln in den Handel gebracht wurde, kommt aus Indien oder China. Seine Abstammung ist noch nicht vollkommen aufgeklärt; er scheint thierischen Ursprungs zu sein und soll der Niederschlag aus dem Harne der Büffel, der Elephanten oder Kameele sein, welche mit den Früchten von Mangostana mangifer gefüttert wurden; nach Stenhouse ist es wahrscheinlich ein ausgepreßter und mit Magnesia zur Trockne gebrachter Pflanzensaft.

Das Purree ist theilweise in Wasser löslich und besteht wesentlich aus dem Magnesiumsalz, einer gelben wenig löslichen Säure, der Euxanthinsäure. Um letztere darzustellen, kocht man die Masse

[1]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. XVIII, pag. 398; Bd. XCIV, pag. 429; Bd. CLIV, pag. 235, 397. — Journal für prakt. Chemie, Bd. XXXIII, pag. 190, 218; Bd. XXXVII, pag. 385. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LI, pag. 423; Bd. LII, pag. 365; Bd. LX, pag. 239. — Jahresberichte über die Fortschritte in der Chemie, 1849, pag. 456.

zur Entfernung der fremden Substanzen mit Wasser aus und zersetzt den aus euxanthinsaurem Magnesium bestehenden Rückstand mit heißer verdünnter Chlorwasserstoffsäure, woraus sich beim Erkalten die Euxanthinsäure abscheidet; durch Umkrystallisiren derselben aus heißem Wasser erhält man lange, schwach gelbe, seidenglänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem Wasser und Alkohol löslich und nach der Formel $C_{21}H_{18}O_{11}$ zusammengesetzt sind.

Bei der trocknen Destillation zersetzt sie sich in Euxanthon $C_{20}H_{12}O_6$, Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{21}H_{18}O_{11}}_{\text{Euxanthinsäure}} = \underbrace{C_{20}H_{12}O_6}_{\text{Euxanthon.}} + CO_2 + 3H_2O.$$

Auch durch Lösen von Euxanthinsäure in konzentrirter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser scheidet sich Euxanthon aus, während eine Sulfosäure, Hämathionsäure, in Lösung bleibt.

Das Euxanthon ist ein gelber Körper, welcher in Nadeln sublimirt und in Wasser und kaltem Alkohol wenig, leichter in kochendem Alkohol löslich ist.

Mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird in einem Purreebade mit Wasser und Borax oder Salmiak gefärbt; zum Färben der Seide nimmt man eine Auflösung von Purree in Boraxlösung; die Farbe ist schwefelgelb.

Man kann auch das euxanthinsaure Magnesium durch (nicht überschüssige) Salpetersäure zerlegen und mit der wässrigen Lösung ohne weiteren Zusatz färben, wodurch man Aprikosengelb erhält.

Gelbe Farbstoffe der Flechten.[1])

Chrysophansäure, Vulpinsäure (Chrysopikrin), Usninsäure.

Wir haben oben gesehen, daß manche Flechten farblose Säuren enthalten, welche die Eigenschaft besitzen, unter gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Ammoniak eine purpurrothe Farbe anzu-

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XLVIII, pag. 1, 12, 97; Bd. XLIX, pag. 103; Bd. L, pag. 215; Bd. LIII, pag. 252; Bd. LXVIII, pag. 97; Bd. CVII, pag. 324; Bd. CXIII, pag. 50, 56; Bd. CXVII, pag. 343. — Journal für prakt. Chemie, Bd. LXXIII, pag. 443; Bd. XCI, pag. 100; Bd. XCIII, pag. 354. — Schweizerische polytechnische Zeitschrift, Bd. IX, pag. 134. — Bulletins de la Société chimique, Bd. II, pag. 145; Bd. III, pag. 142, 298. — Buchner's Repertorium, Bd. XIV, pag. 11. — Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, 1864, pag. 97.

nehmen; in anderen Flechten finden sich schon fertig gebildete gelbe Farbstoffe.

So haben Herberger, Heldt und Rochleder in der Wandflechte (Parmelia parietina) eine gelbe Säure, die Chrysophansäure entdeckt, welche sich auch in der Rhabarberwurzel (Rheum palmatum) und in Rumex patientiae und Rumex obtusifolius findet. Aus derselben Parmelia parietina hat Stein eine gelbe Verbindung, das Chysopikrin, dargestellt, welches mit der in der norwegischen Flechte Cetraria vulpina von Müller und Strecker und von Bolley und Kinkelyn in der Alpenflechte Evernia vulpina aufgefundene Vulpinsäure identisch ist. Die Usninsäure, die von Knop, Rochleder und Heldt in der Usnea florida, Usnea. hirta, Usnea plicata, Usnea barbata, Cladonia rangiferina, Parmelia purpurea, Ramalina calicaris u. s. w. entdeckt wurde, vervollständigt schließlich die Reihe der einander ziemlich nahe stehenden gelben Pflanzenpigmente.

Die gelbe Substanz, Chrysinsäure, welche Picard[1]) aus den Blüthen der Pappeln (Populus nigra, Populus pyramidalis) dargestellt hat, nähert sich der Vulpinsäure.

Da die gelben Flechtensäuren in Wasser sehr wenig löslich, in Alkalien, Alkohol und Aether dagegen löslich sind und aus letzteren Lösungen krystallisiren können, so ist die Darstellungsweise sehr einfach. Man behandelt die Flechten mit alkalihaltigem Wasser und fällt mit einer Säure; der Niederschlag wird in Alkohol und Aether aufgelöst und die sich ausscheidenden Krystalle noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt.

Chrysophansäure, Rumicin, Rhabarbersäure, Lapathin[2]).

Formel nach Pilz: $C_{10}H_8O_3$. — Das Anhydrid: $C_{20}H_{14}O_5$.

Die Säure krystallisirt in goldgelben, metallisch glänzenden Nadeln, welche bei 162° schmelzen und in höherer Temperatur bei theilweiser Zersetzung in gelben Flocken sublimiren; in konzentrirter Salpetersäure verwandelt sie sich in eine rothe Substanz; in konzentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung mit rother Farbe auf und wird durch Wasser unverändert wieder gefällt. Verdampft man die Lösung der Chrysophansäure in Kalilauge bis zu einem gewissen Grade, so färbt

[1]) Journal für prakt. Chemie, Bd. XCIII, pag. 369.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CVII, pag. 324. — Répertoire de chimie pure, Bd. IV. — Journal für prakt. Chemie, Bd. LXXXIV, pag. 436.

sie sich blau, und es scheiden sich blaue Flocken ab, welche in Wasser mit rother Farbe löslich sind. — Mit Chloracetyl giebt sie ein Acetylderivat: $C_{20}H_{10}(C_2H_3O)_4O_6$ (?).

Vulpinsäure, Chrysopikrin.

Formel nach Bolley: $C_{19}H_{14}O_5$.

Sie löst sich wenig in kaltem oder heißem Wasser, in 588 Th. kaltem und 88,3 Th. kochendem Alkohol, bedeutend leichter in Aether und namentlich in Chloroform; sie schmilzt bei 110°, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch und sublimirt bei 120° in glänzenden Blättchen, welche sich mit goldgelber Farbe in Alkalien auflösen; diese Lösung verändert sich an der Luft nicht. Chlorkalk giebt eine ölige Substanz und ein rothes Harz. Aus heißer ätherischer Lösung krystallisirt sie in Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in gut ausgebildeten Krystallen.

Durch Kochen mit Bariumhydroxyd zerlegt sie sich in Alphatoluylsäure, Oxalsäure und Holzgeist:

$$\underbrace{C_{19}H_{14}O_5}_{\text{Vulpinsäure}} + 4H_2O = \underbrace{2C_8H_8O_2}_{\alpha\,\text{Toluylsäure}} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{CH_4O}_{\text{Holzgeist}}$$

Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge giebt sie Oxatolylsäure, Kohlensäure und Holzgeist:

$$C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O = \underbrace{C_{16}H_{16}O_3}_{\text{Oxatolylsäure}} + 2CO_2 + \underbrace{CH_4O.}_{\text{Holzgeist}}$$

Beim Färben giebt sie keine guten Resultate.

Usninsäure:

Formel: $C_{19}H_{18}O_7$ oder $C_{18}H_{16}O_7$.

Dünne schwefelgelbe Nadeln oder gelbe Blättchen, welche sich in Wasser nicht lösen und davon nicht befeuchtet werden; in kochendem Alkohol ist sie wenig, in kochendem Aether und Terpentinöl und in Alkalien leicht löslich. Bei überschüssigem Alkali färben sich die Lösungen an der Luft karmoisinroth, dann schwarz; unter den Zersetzungsprodukten befindet sich Betaorcin, welches sich auch bei der trocknen Destillation bildet.

Die oben angeführte Chrysinsäure ist ohne größeres Interesse.

Bis jetzt haben alle die erwähnten Farbstoffe noch keine Verwendung in der Industrie gefunden.

Gentianin (Enziansäure).[1)]

Formel: $C_{14}H_{10}O_5$.

Die Enzianwurzel (Gentiana lutea) enthält eine in hellgelben, geschmacklosen feinen Nadeln krystallisirende Säure, welche sich wenig in Wasser (in 3630 Th.), leichter in Aether und kochendem Alkohol löst und über 300° unter Zersetzung sublimirt; die Alkalisalze krystallisiren in goldgelben Nadeln. Konzentrirte Salpetersäure (von 1,43 spez. Gew.) verwandelt es in ein dunkelgrünes unlösliches Pulver, welches Nitrogentianin zu sein scheint und von Alkalien mit kirschrother Farbe gelöst wird.

Orlean. — Bixin. — Ruku. — Annotto.[2)]

Dieses Farbematerial wird aus der rothen wachsartigen Substanz bereitet, welche die Samen des amerikanischen Baumes Bixa Orellana (Rukubaum) aus der Familie der Bixineen umgiebt. Der Orleanbaum wächst in Mittelamerika, wird aber auch in Süd-Amerika, Guyana, auf den Antillen, Cayenne und in Ostindien kultivirt. Derselbe Zweig blüht zweimal im Jahr.

Die Früchte sind zweilappige, mit weichen Borsten besetzte Kapseln; haben sie ihre volle Reife erlangt, so platzen sie schon bei gelindem Druck mit leichtem Geräusch auseinander; sie enthalten erbsenförmige röthlichbraune Samenkörner, welche von einer zarten, etwas dunkleren Haut umgeben sind, auf welcher sich die rothe, teigartige, kaum eine Linie dicke Schicht des Farbstoffs befindet.

Man löst die Kerne aus den Kapseln, zerquetscht sie in hölzernen Trögen (tremper), rührt den Teig mit Wasser an und läßt die Masse einige Zeit stehen, wobei sie in Gährung übergeht (décharge); nach mehreren Wochen wird nochmals Wasser zugesetzt und die Masse auf Siebe gebracht; der Orlean läuft mit dem Wasser ab und setzt sich langsam zu Boden. Dieselbe Operation wird mehrmals wiederholt und das überstehende Wasser abgegossen, dann der Farbstoffbrei in Kästen bei gelinder Ofenwärme abgedunstet und schließlich im Schatten an der Luft vollständig ausgetrocknet.

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXI, pag. 134; Bd. XXV, pag. 200; Bd. LXII, pag. 106. — Journal de pharmacie, Bd VII, pag. 173.

2) Archiv der Pharmacie, 1859, Bd. I, pag. 291. — Ostindischer Orlean: Gill, technical repository, Bd. X, pag. 58. — Girardin, Journal de chimie et de pharmacie, Bd. XXI, pag. 174 (3). — Muspratt-Stohmann, Handbuch der technischen Chemie, Bd. II, pag. 672.

Im Handel kommt der Orlean in runden oder viereckigen Stücken von 5 bis 8 Kilogramm oder in kleinen runden Kuchen oder Broden vor. Er ist entweder in Bananenblätter eingewickelt (Guyana-orlean) oder in Fässern (Brasilianischer Orlean) oder in zugelötheten Weißblechbüchsen (Cayenne-Orlean) verpackt.

Der Cayenne-Orlean, seit 1857 von Daubriac in Cayenne fabrizirt, wird am meisten geschätzt; er hat ein ungefähr zweimal so großes Färbevermögen als der gewöhnliche Orlean, besitzt eine schöne lebhafte Farbe und im frischen Zustande einen veilchenwurzelähnlichen Geruch. Er enthält 5 Prozent mineralische Stoffe und 67 bis 70 Prozent Wasser. [1])

Seit 1848 verfertigt Dumontel [2]) unter Umgehung des Zerstampfens mit Wasser und der Gährung einen sehr reinen Orlean, welches 5- bis 6mal so viel werth ist als der gewöhnliche und reinere Nüancen giebt. Er kommt in Tafeln unter dem Namen Bixin in den Handel und wird aus dem Marke der Orleanfrüchte mit Wasser ausgewaschen und aus diesem Wasser mit einer unbekannten Substanz, wahrscheinlich Alaun, so schnell niedergeschlagen, daß sich der Farbstoff nicht zersetzen kann.

Ein guter und preiswürdiger Orlean bildet einen homogenen Teig von butterartiger Konsistenz, welcher sich fett und sanft, nicht erdig anfühlt; die Farbe ist außen ein schmutziges Braunroth, im Innern lebhafter und heller, der Geruch ist sehr widrig und dem des gefaulten Harns ähnlich.

Im Durchschnitt enthält er:

Wasser	72
Blätter und verschiedene fremde Stoffe . . .	22
Farbstoff	6
	100

Der teigförmige Orlean wird häufig mit rothen mineralischen Substanzen vermischt (Ocker, Kolkothar, Ziegelmehl), welche man am leichtesten durch Einäscherung nachweisen und nöthigenfalls genauer

[1]) Royet, Polytechnisches Centralblatt, 1858, pag. 139. — Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, No. 141, pag. 270.

[2]) Journal de pharmacie, (3), Bd. XXI, pag. 174. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXXIV, pag. 194.

untersuchen kann.[1]) Zu diesem Zweck trocknet man den Teig bei 100° und glüht ihn nachher in einem Platintiegel so lange, bis nur noch Asche, keine Spur von Kohle übrig ist. Guter Orlean darf nicht mehr wie 8 bis höchstens 13 Prozent Asche hinterlassen.

Andererseits kann der Orlean mehr oder weniger reich an Farbstoff sein, je nach der Sorgfalt bei der Darstellung oder der Menge Wasser, welche er enthält. Letzteres wird bestimmt, indem man 10 Gramm bei 100° trocknet, wobei der Gewichtsverlust die Menge des enthaltenen Wassers angiebt.

Das Färbevermögen einer Orleansorte erfährt man durch ein Probefärben von Baumwolle und Seide. Girardin schlägt hierzu folgenden Weg vor.

Zu Baumwolle nimmt man:

Bei 100° getrockneten und zerriebenen Orlean .	5	Gramm
Kohlensaures Kalium (Sal tartari)	10	„
Wasser	400	„

Zu Seide nimmt man:

Orlean	6,5	Gramm
Kohlensaures Kalium	1	„
Wasser	200	„

Man erhitzt nach und nach zum Kochen, nachdem man in das erste Bad 12 Gramm Baumwollengarn, in das letztere 2 Gramm Seide gelegt hat. Nach 15 Minuten langem Kochen nimmt man vom Feuer, läßt das Garn 1 Stunde lang in der Farbe, windet es nach dieser Zeit aus, wäscht es mehrmals mit einer größeren Menge Wasser und trocknet es im Schatten; zur Vergleichung färbt man eine Probe nach gleichem Verfahren mit einem anerkannt guten Orlean. Geringe Unterschiede kann man zuweilen erst dann bemerken, wenn man die Farbe durch verdünnten Essig, Citronensaft oder Alaun avivirt, wodurch ein Orangeroth entsteht.

[1]) Verfälschungen des Orleans: Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LX, pag. 457. — Journal de pharmacie, Märzheft, 1836, pag. 101.

Farbstoffe des Orlean.

Der Orlean ist in chemischer Hinsicht von Chevreul,[1] Boussingault,[2] Kerndt,[3] Piccard,[4] Bolley und Mylius[5]) untersucht worden.

Durch Auslaugen des Orlean mit Wasser läßt sich eine gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Substanz ausziehen, welche fähig ist, mit Alaun mordancirte Stoffe gelb zu färben, das Orellin.

Der Rückstand enthält den hauptsächlichsten Farbstoff, das Bixin, zu dessen Darstellung man den von Bolley angegebenen Weg verfolgen kann.

Cayenne-Orlean wird mit Wasser ausgewaschen, der Rückstand getrocknet und mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Aether digerirt, worin er sich theilweise löst, während ein zinnoberrothes, bei 100° schmelzendes Pulver zurückbleibt, welches in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich ist, sich bei 145° nicht verändert und in Alkalien und Seifenwasser sich mit orangefarbener oder gelber Farbe löst, auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen wird.

Bolley giebt diesem Körper die Formel $C_5 H_6 O_2$, welche indessen noch einer genaueren Bestätigung bedarf. Das in Aether lösliche Produkt ist noch nicht untersucht worden.

Nach Kerndt erhält man durch Verdampfen der ätherischen Lösung einen bei 100° schmelzenden Rückstand, welcher der Formel $C_{12} H_{22} O$ entspricht. Piccard hält indeß dieses Produkt noch für unrein und schlägt vor, es durch Natronlauge von den fetten und ölartigen Stoffen zu befreien.

---

[1]) Leçons de chimie appliquée à la teinture.

[2]) Annales de chimie et de physique (2), Bd. XXVIII, pag. 440.

[3]) Liebig u. Kopp, Jahresberichte 1849, pag. 457.

[4]) Schweizerische polytechn. Zeitschrift, 1861, pag. 94. — Répertoire de chimie appliquée, 1861, pag. 419. — Polytechnisches Centralblatt, 1862, pag. 203. — Chemisches Centralblatt, 1861, pag. 887. — Dingler's polytechn. Journal, Bd. CLXII, pag. 139.

[5]) Schweizerische polytechn. Zeitschrift, 1864, pag. 134. — Journal für praktische Chemie, Bd. XCIII, pag. 359. — Buchner's Repertorium, Bd. XIV, pag. 15.

Man löst das unreine Bixin in Alkohol auf, setzt Natronlauge hinzu und destillirt den Alkohol ab. Die Flüssigkeit wird zur Entfernung einer weichen Substanz mit Aether geschüttelt und mit Kohlensäure gesättigt, wodurch eine Natriumseife niedergeschlagen wird. Schließlich neutralisirt man mit Essigsäure; den Niederschlag behandelt man mit Aether, wodurch man beim Verdampfen der ätherischen Lösung ein amorphes blutrothes Pulver erhält, welches in Aether und kaltem Alkohol wenig löslich, in kochendem Alkohol und Benzin leichter löslich ist. Dieser Körper ist von dem von Bolley erhaltenen dadurch verschieden, daß er nicht bei 100° schmilzt. Vielleicht ist er nur eine modifizirte Verbindung.

Nach Kerndt entsteht das Orellin direkt aus dem Bixin durch eine Veränderung, welche es in Berührung mit Luft und Wasser erleidet.

Konzentrirte Schwefelsäure löst das Bixin und den Orlean mit schöner dunkelblauer Farbe auf.

Man sieht aus diesen wenigen sicheren Angaben, daß die chemische Beschaffenheit dieses Farbstoffs nur unvollständig untersucht ist.

Anwendung. — Der Orlean dient zum Färben und Drucken der Gewebe, zum Färben von Oel, Fett, Butter, Käse, Firniß u. s. w. Die amerikanischen Wilden benutzen ihn, um sich den Körper damit einzureiben und zu bemalen.

Die Orleanfarben sind schön und lebhaft und widerstehen sehr gut der Einwirkung von Säuren und Seife; auch Chlor wirkt auf dieselben nicht stark ein; sie sind indeß an Licht und Luft nicht sehr haltbar. Für sich allein angewendet, giebt der Orlean morgenrothe oder orangefarbene Nüancen; bisweilen verwendet man ihn auch, um andere Farben zu beleben, z. B. bei Roth, Gelb, Orange, Ponceau.

Zum Färben von Baumwolle löst man den Farbstoff in kohlensaurem Kalium oder Natrium auf, bringt diese Lösung mit einer verhältnißmäßigen Menge Wasser in einen Kessel, erhitzt auf 60° oder bis zum Kochen und läßt das Zeug ungefähr eine Viertelstunde in dem Bade, worauf man es auf den Ringpfahl bringt, über dem Kessel auswindet, im Flusse rein auswäscht und im Schatten trocknet.

Ein besseres Resultat erhält man, wenn man die Stücke mit Zinnlösung und Sumach behandelt und das alkalische Bad so weit mit Schwefelsäure neutralisirt, daß der Farbstoff zwar nicht gefällt, allein bei der geringsten Anziehung, welche die Faser ausübt, aus seinem Lösungsmittel auf dem Zeuge niedergeschlagen wird.

Der Farbstoff des Orleans kann auch durch Aufdrucken einer Lösung desselben in kaustischer Kalilauge fixirt werden. Nach dem Druck wird das Zeug an die Luft gehängt und darauf durch schwache Säure oder auch durch ein schwaches Bad von Alaun und Zinnchlorid genommen.

Für die Dampffarben kann man sich folgender oder ähnlicher Mischung bedienen:

Kaustische Natronlauge von 12°	8 Liter	6 Liter
Orlean en pâte	750 Gramm	5 Kilogr.
Man kocht 10 Minuten lang und setzt hinzu:		
Weinsäure	90 Gramm	70 Gramm
Alaun	350 „	1 Kilogr.

Man verdickt mit Gummi oder Stärkewasser. Nach dem Drucken wird die Waare gedämpft und gewaschen.

Seide läßt sich ohne Mordant in einem 50° warmen Bade färben, welches aus gleichen Theilen Orlean und krystallisirtem Sodasalz angestellt ist; nachdem man sie eine Viertelstunde lang darin durchgearbeitet hat, avivirt man mit Citronensaft oder Weinsteinsäure, wodurch die orangerothe Farbe in Orangeroth übergeht.

Grüne Farbstoffe.

Chinagrün, Lo-kao. [1]

Im Jahre 1848 fand Daniel Koechlin-Schouch in einem chinesischen Baumwollengewebe einen bis dahin in Europa noch nicht

[1]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXXVI, pag. 238; Bd. CXLIX, pag. 140; Bd. CLI, pag. 288; Bd. CLV, pag. 204; Bd. CLVIII, pag. 148; Bd. CLIX, pag. 140; Bd. CLX, pag. 144; Bd. CLXV, pag. 397; Bd. CLXVI, pag. 216; Bd. CLXVII, pag. 397. — Polytechnisches Centralblatt, 1852, pag. 1519; 1857, pag. 767; 1859, pag. 266; 1861, pag. 401. — Buchner's Repertorium, Bd. VIII, pag. 69. — Chemisches Centralblatt, 1857, pag. 255. — Schweizerische polytechnische Zeitschrift, 1858, pag. 161. — Journal für praktische Chemie, Bd. LVIII, pag. 244. — Württemberger Gewerbeblatt, 1861, pag. 243. — Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. XXXV, pag. 558. — Bulletins de la Société d'encoragement, Bd. LIV, pag. 415; Bd. LV, pag. 290. — Bulletins de la Société indnstrielle de Mulhonse, Bd. XXV, pag. 96 (1854). — Répertoire de chimie appliqnée, Bd. 1, pag. 11, 75, 78, 370; Bd. II, pag. 53; Bd. IV, pag. 405. — Notice du vert de Chine et de la teintnre en vert chez les Chinois, par M. Natalis Rondot, snivie d'nne Étnde des propriétés chimiqnes et tinctoriales dn lo-kao par M. J. Persoz et de Recherches sur la matière colorante des nerpruns indigènes, par M. A. F. Michel. Paris chez Lahure et Comp., 1858.

bekannten grünen Farbstoff von ganz eigenthümlicher Beschaffenheit, welcher dazu gedient hatte, den Grund grün zu färben. — Persoz untersuchte ein Stück des Zeuges, welches er von Koechlin erhalten hatte, und bestätigte die Angaben desselben; er erkannte, daß die Farbe organischen Ursprungs und von allen bisher in Europa gebräuchlichen verschieden ist.

Die erste Probe des Farbstoffs, welche nach Europa kam, erhielt Persoz durch den Konsul der Vereinigten Staaten Forbes zu Kanton. Nachdem sich die Aufmerksamkeit der Färber auf dieses neue Produkt gerichtet hatte, wurden größere Quantitäten zu ziemlich hohem Preise (533 Francs per Kilogramm) nach Europa abgeschickt.

Physikalische Eigenschaften: Der Lo-kao bildet dünne, etwas gebogene Scheiben von 0,001 bis 0,004 Meter Dicke und 0,02 bis 0,05 Meter Seitenlänge. Sie haben eine blaue Farbe und gleichzeitig violetten und grünen Glanz, sind leicht zerbrechlich, aber schwierig zu pulverisiren, da sie unter dem Pistill zusammenballen.

Chemische Eigenschaften: Der Lo-kao enthält 9,3 Prozent Wasser und 61,9 Prozent Farbstoff und hinterläßt beim Verbrennen 28,8 Prozent Aschenbestandtheile, welche nach Professor Bleckrode zusammengesetzt sind aus:

Thon	52,58
Kalk	31,16
Phosphorsaures Eisen und Calcium	12,45
Thonerde	2,58
Phosphorsaures Kalium und Natrium . . .	1,23
	100,00 Prozent.

Beim Erhitzen zerlegt er sich, ohne ein Sublimat zu geben; in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist er nicht löslich. Wasser löst ihn nur theilweise oder gar nicht auf, je nach der Menge der mineralischen Substanzen, welche er enthält; vielmehr vertheilt er sich darin nur sehr fein.

Einwirkung der Säuren. — Verdünnte und kalte Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Weinsäure begünstigen die Auflösung. Durch Erhitzen mit starken Säuren gehen die Auflösungen von Lo-kao in Olivenbraun über, gleichzeitig bildet sich ein eisengrauer Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit ist alsdann gelb und geht durch Alkalien in Orange über. Konzentrirte Säuren lösen den Lo-kao mit weinbrauner Farbe auf.

Einwirkung der Alkalien und kohlensauren Alkalien. — Alkalien begünstigen anfangs die Auflösung der grünen Substanz; durch fortgesetzte Berührung und namentlich durch Kochen geht die Farbe plötzlich in Braun über, indem sich ein neuer Farbstoff bildet, welcher nicht wieder in Grün verwandelt und auf mordancirter Baumwolle fixirt werden kann. Kohlensaure Alkalien zerstören die grüne Farbe ebenfalls, wenn man bei einem Druck von 2 bis 3 Atmosphären arbeitet.

Reduzirende Agentien. — Reduzirende Säuren, wie phosphorige, arsenige, unterschweflige Säure, Oxalsäure, Ameisensäure, verändern die Lösungen des Lo-kao und geben zur Bildung von purpurvioletten Niederschlägen Veranlassung; Schwefelwasserstoff färbt die Lösungen intensiv blutroth. Läßt man die so modifizirte Flüssigkeit an der Luft stehen, so nimmt sie nach einander verschiedene Farben an und geht zuletzt wieder in die ursprüngliche grüne Nüance über. Schwefelammonium reduzirt den Lo-kao und löst ihn energisch auf, saures Zinnchlorür löst ihn ebenfalls in größer Menge zu einer blutrothen Flüssigkeit; übersättigt man diese Auflösung mit einem essigsauren Alkali oder mit einer starken Base, so kommt die grüne Farbe wieder zum Vorschein.

Oxydirende Agentien. — Oxydirende Säuren (Salpetersäure, Jodsäure, Chlorsäure, Chromsäure u. s. w.) zerstören das Chinagrün. Die Flüssigkeit wechselt schnell ihre Farbe und geht in Roth und zuletzt in Rosenroth über. Dieses durch Oxydation entstehende Roth ist jedoch nicht dasselbe, welches durch Reduktionsmittel hervorgebracht wird; denn es läßt sich nicht mehr wieder in Grün umwandeln, was bei jenem der Fall ist.

Salze. — Eine Anzahl Salze, phosphorsaure, pyrophosphorsaure, borsaure, margarinsaure, ölsaure und stearinsaure Alkalisalze, begünstigen die Auflösung des Lo-kao. Zink- und Magnesiumsalze bewirken, daß die grüne Farbe dieses Körpers in reines Blau übergeht. Durch salpetersaures Silber und eine Mischung von rothem Blutlaugensalz und einem Alkali wird der Farbstoff oxydirt.

Mit einigen Metalloxyden (Kalk, Eisenoxyd u. s. w.) geht der Farbstoff so innige Verbindungen ein, daß man ihre Anwesenheit erst nach der völligen Zerstörung der organischen Substanzen durch Einäschern nachweisen kann.

Persoz betrachtet den Lo-kao als einen in Wasser theilweise löslichen Magnesia-, Eisen- und Kalklack, der mit phosphorsaurem Aluminium vermischt ist. Er bezeichnet mit dem Namen Cyanin

den reinen Farbstoff, der durch eine passende Behandlung von den fremden, im Rohmaterial enthaltenen mineralischen Stoffen befreit ist. Diese Verbindung ist blau und enthält keinen Stickstoff.

Persoz schlägt vor, den im Handel vorkommenden Lack vor dem Gebrauche durch einen der beiden folgenden Prozesse zu reinigen.

1) Man löst den Lo-kao in einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Kalium auf, läßt die Flüssigkeit sich klären und setzt zu dem klaren Theile Wasser hinzu. Nach einiger Zeit bildet sich ein grüner Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen mit Erfolg zum Färben und Drucken verwendet werden kann.

2) Der mit Wasser angerührte Lo-kao wird mit dem anderthalbfachen Gewicht Essigsäure übergossen. Man verdünnt mit 5 Th. Wasser, filtrirt und setzt Ammoniak hinzu, wodurch ein Lack niedergeschlagen wird, welcher reicher als das ursprüngliche Produkt ist.

Einen Thonerdelack kann man darstellen, indem man eine mit Alaun versetzte Lösung von Lo-kao durch ein kohlensaures Alkali fällt, oder auch, indem man ein Aluminiumsalz zu einer Auflösung von Lo-kao in kohlensaurem Natrium hinzusetzt; oder endlich, indem man eine auf die bekannte Weise basisch gemachte Alaunlösung mit dem Farbstoff zum Kochen erhitzt.

Das Ammoniumzinnchlorid giebt mit einer wässrigen oder essigsauren Lösung von Lo-kao auf Zusatz von essigsaurem Natrium einen schönen blauen Farbstoff.

Der durch Einwirkung von reduzirenden Säuren (arsenige Säure, Ameisensäure u. s. w.) erhaltene Niederschlag löst sich in essigsaurem Calcium auf, und aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein dunkelblaues, ins Violette übergehendes Pulver aus.

Ursprung und Darstellung des Lo-kao. — Nach den Aufzeichnungen, welche der französische Konsul de Montigny, der Missionär Helot, Edan, Arnaudtizon, Fortune, Remi, Edkins u. A. an Ort und Stelle der Fabrikation gemacht haben, und nach den botanischen Untersuchungen, welche Professor Decaisne an den Zeichnungen und dorther bezogenen Proben gemacht hat, sind zur Darstellung des Lo-kao zwei Pflanzen erforderlich, nämlich der Rhamnus utilis, chin: Hong-pi-lo-chou, und der Rhamnus chlorophorus, chin: Pe-pi-lo-chou. Die eine dieser Rhamnusarten wird angebaut, die andere wächst wild; allein man ist noch nicht recht im Klaren, welche von beiden kultivirt wird. Der Hong-pi-lo-chou oder der Hong-bi-lo-za giebt eine stärkere und festere, aber glanzlose

Farbe, während der Pe-pi-lo-chou oder der Pa-bi-lo-za eine schwache, aber prachtvoll glänzende Farbe liefert.

Damit die Darstellungsweise des Lo-kao dem Leser leichter verständlich wird, wollen wir zuerst eine kurze Beschreibung geben, in welcher Weise in China das Färben mit diesem Material ausgeführt wird; die Darstellung beruht darauf, daß man den Ueberschuß des Farbstoffes, welcher sich auf dem Zeuge niedergeschlagen hat, mechanisch loslöst.

In A-ze angewendete Darstellungsmethode, nach Hélot.

Man schält die Rinde von den Zweigen des Rhamnus utilis und Rhamnus chlorophorus mit Messern ab, bevor sie vollkommen ausgetrocknet ist. Die abgezogene Rinde wird in einem Kessel mit Wasser gekocht und der Hong-pi-lo-chou zwei Tage lang, der Pe-pi-lo-chou zehn Tage lang mit Wasser übergossen. Das Färben geschieht im Allgemeinen ohne Mordant, nur daß man dem Mazerationswasser Kalkmilch, Pottasche oder Soda hinzusetzt. Man taucht die Zeuge 7 bis 10mal in das Hong-pi-lo-chou-Bad und darauf sofort dreimal in die Pe-pi-lo-chou-Abkochung, und läßt die Stücke nach dem jedesmaligen Eintauchen trocknen. Hiernach setzt man sie während der Nacht und des frühen Morgens durch Auslegen auf dem Grasboden der Luft aus, wobei sie nur an der von der Sonne beschienenen Seite Farbe annehmen. Durch diese merkwürdige Eigenthümlichkeit, daß alle in China gefärbten Zeuge auf der einen Seite ein intensives Grün zeigen, während sie auf der andern nur sehr schwach gefärbt sind, sind selbst sehr scharfsinnige und geschickte Chemiker, wie Persoz, irre geführt worden. Er sagt:

„Die Chinesen haben Hélot vorgeredet, daß man durch zahlreiches Eintauchen in eine Abkochung der Rinde dahin gelangt, die Gewebe zu färben. Nun haben aber alle dorther bezogenen Zeugproben eine Vorder- und eine Rückseite, woraus deutlich hervorgeht, daß die Farbe nur auf einer Seite durch ein mechanisches Mittel abgelagert sein kann."

Weiterhin sagt Persoz noch: „Es ist hinreichend, diese grünen Kattune dem Sonnenlicht auszuzusetzen, um sich durch die Veränderung, welche sich in der Farbe offenbart, zu überzeugen, daß sie nur unter ähnlichen Bedingungen gebildet und befestigt werden konnte". Wir werden sofort sehen, daß die Arbeiten von Michel über die einheimischen Kreuzdorne vollständig das Außergewöhnliche und Widersprechende der Hélot'schen Angaben erklären.

Nachdem man die Baumwollenstoffe durch mehrmaliges Eintauchen in die Rindenabkochungen und durch Trocknen an der Luft ohne vorhergehendes Waschen gefärbt, wird der Ueberschuß des Farbstoffes durch wiederholtes Eintauchen und Ausspülen mit Wasser entfernt.

Die Waschwasser werden in einem Kessel gesammelt und Strähnen von Baumwolle in die Flüssigkeit gebracht; man läßt jetzt aufkochen, wobei sich der fein zertheilte, in dem Wasser suspendirte Farbstoff auf der Baumwolle ablagert. Man gießt nun so lange neues Waschwasser hinzu und erhitzt zum Kochen, bis sich genug Farbstoff auf den Fäden niedergeschlagen hat. Die Baumwolle wird nun unter Auspressen und Reiben mit der Hand in klarem kalten Wasser ausgewaschen, wodurch sich der Farbstoff loslöst und zu Boden sinkt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird in Gestalt eines sehr feinen Teiges gesammelt und auf einem Blatt Papier zuerst im Schatten, dann an der Sonne getrocknet. Die ungefähr 1 bis 2 Millimeter dicke Schicht löst sich beim Trocknen vom Papier los und zerbricht in kleine, leichte, dünne, harte Stücke von schöner dunkelblauer Farbe mit einem eigenthümlichen röthlichen Metallschimmer.

Man braucht eine Baumwollenschicht im Gewicht von 3,62 Kilogramm, um das Waschwasser von 300 Stück Zeug zu erschöpfen. 40 Stücke geben 37,8 Gramm Lo-kao. Zu jedem Kilogramm dieses Farbstoffs müssen demnach 1060 Stück Zeug gewaschen werden, woraus der relativ hohe Preis des Lo-kao sehr leicht erklärlich wird. Nach Hélot haben die fünf Fabriken zu A-ze zusammen nicht mehr als 18° bis 24° Kilogramm jährlich liefern können.

Michel, ein Seidenfärber zu Lyon, hat das von Hélot beschriebene chinesische Verfahren mit den Rinden von einheimischen Rhamnusarten wiederholt; am besten eignen sich hierzu der Rhamnus catharticus, dann der Rhamnus infectorius und Rhamnus saxatilis. Im Allgemeinen zeigt es sich, daß die mit Dornen versehenen Rhamnusarten das den Farbstoff liefernde Prinzip enthalten, während es in den dornenlosen in geringer Menge vorhanden ist. Michel färbte Kattune, indem er die Stücke in die Abkochung der Rinde von Rhamnus catharticus wiederholt eintauchte und dann durch Auslegen während der Nacht und des Frühmorgens auf den Rasen der Luft aussetzte. Die hierdurch erhaltene Farbe hatte stets einen Stich ins Graubräunlich oder Violet, was sich jedoch durch Nachbehandlung in einer schwachen kochenden Alaunlösung abziehen ließ. Der Alaun löst nämlich den gelben und falben Farbstoff auf, während sich das

gleichzeitig von der Faser gelöste Grün wieder darauf niederschlägt, wenn man die Stücke in dem Alaunbade erkalten läßt. Das Zeug läßt deutlich eine rechte Seite und eine weniger gefärbte Kehrseite erkennen; auch zeigt das Grün, ohne den Glanz und die lebhafte Farbe der in China gefärbten Stücke zu besitzen, alle Reaktionen des Lo-kao, weshalb wir mit Sicherheit annehmen können, daß die Farbstoffe, wenn nicht völlig identisch, doch mindestens einander sehr ähnlich sind. — Die von Michel dargestellten Zeuge waren nur auf der dem diffusen Lichte ausgesetzten Seite gefärbt.

Es existirt also in den Kreuzdornrinden eine bis jetzt noch nicht isolirte farblose Verbindung, welche die Fähigkeit besitzt, unter dem Einfluß des weißen Sonnenlichtes sich grün zu farben. Es braucht eigentlich kaum gesagt zu werden, daß diese Erscheinung an die grüne Färbung der Pflanzen erinnert, da es ja allgemein bekannt ist, daß die Theile, welche im Dunkeln wachsen, weiß sind und sich sehr schnell grün färben, wenn man sie in die Sonnenstrahlen oder in diffuses Licht bringt. Ob der Sauerstoff der Luft bei dieser Umwandlung eine Rolle spielt, läßt sich beim jetzigen Stand der Wissenschaft noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Färben mit Lo-kao.

Chinesisches Verfahren.

Die Chinesen entwickeln die grüne Farbe auf dem Gewebe, indem sie theils die Rhamnusarten selbst benutzen, in welchem Falle das Zeug, wie schon erwähnt, eine Vorder- und eine Kehrseite zeigt, oder sich des unter dem Namen Lo-kao bekannten Präparates bedienen, wobei dann das Zeug auf beiden Seiten gleichmäßig gefärbt ist. Dieser Unterschied läßt sich nach den Untersuchungen von Michel leicht erklären. Im ersteren Falle verwendet man eine farblose, farbenbildende Substanz, welche nur auf der dem Lichte ausgesetzten Seite Farbe annimmt, im letzteren Falle wird das Bad mit einem vollständig fertig gebildeten Farbstoff angestellt, welcher kein Bestreben hat, sich mehr auf der einen als auf der andern Seite niederzuschlagen.

1) Auf Baumwolle. — Wir haben bereits die in A-ze übliche Methode angegeben, nach welcher die zur Darstellung des Lo-kao bestimmten Zeuge gefärbt werden. Verfolgt man keinen anderen Zweck, als nur das Färben mit Rhamnusrinden, so kann man folgenden Weg einschlagen:

a) Verfahren zu Khiu-tcheou-fou. — Man läßt die frische

Rinde des Pe-pi-lo-chou kochen, setzt auf 100 Kilogramm Flüssigkeit 63 Gramm chinesische Pottasche hinzu, taucht die Stoffe zwei- oder dreimal in das Bad und läßt nach dem Eintauchen jedesmal an der Sonne trocknen. In Chan-toung verwendet man Alaun an Stelle des Kalks oder des Kalis.

b) Verfahren zu Emou-i, nach Sinclair. — Man bringt die Rinde von Lo-tse in warmes Wasser, läßt eine Stunde lang kochen und setzt Pottasche oder Alaun hinzu, dekantirt und filtrirt und läßt die Nacht über stehen; in dieses Bad taucht man die Stücke ein und legt sie in freier Luft am Morgen, wo die Sonnenstrahlen noch nicht zu heiß sind, auf den Grasboden zum Trocknen aus. Man muß die Stoffe oft an zwanzigmal in das Bad bringen und trocknen lassen, bevor man die gewünschte Nüance erreicht.

Man verwendet das Lo-kao in China bei Baumwollenstoffen nur zum Färben von hellen Nüancen. Zu diesem Zweck wird es in heißer Pottaschenlösung aufgelöst, und das gut ausgewaschene Zeug bei einer Temperatur von 50 bis 60° in das Bad getaucht, auf den Ringpfahl gewunden, noch einmal eingetaucht, ausgewunden, in kaltem Wasser ausgespült und an der Luft getrocknet.

2) Auf Seide. — Es steht fest, daß die Chinesen die Seide mit der Rinde ihrer Rhamnus und mit dem Lo-kao selbst färben; allein es fehlt noch an genaueren Aufzeichnungen über das von ihnen hierbei eingeschlagene Verfahren.

Aus den Untersuchungen von Stanislaus Julien scheint hervorzugehen, daß die Anwendung des Chinesischen Grüns höchstens dreißig Jahre alt ist; wenigstens wird es in den botanischen und landwirthschaftlichen Abhandlungen der Chinesen von der Mitte des letzten Jahrhunderts noch nicht erwähnt.

Französisches Verfahren.

Michel in Lyon ist es gelungen, mit dem Lo-kao eine schöne grüne Farbe herzustellen, das Nachtgrün, welches sich bei künstlichem Lichte unverändert, ja sogar noch lebhafter als bei Tageslicht zeigt. Er bereitet sich zu diesem Zweck eine Alaunauflösung von 5° B. und läßt drei Tage lang 5 Gramm chinesisches Grün mit 30 Gramm dieser Flüssigkeit digeriren. Nach Verlauf dieser Zeit rührt er die Masse mit einem Stabe um, setzt 250 Gramm Alaunlösung hinzu und dekantirt am folgenden Tage die dunkelgrüne, fast schwarze Flüssigkeit. Diese

Operation wird so oft wiederholt, bis man einen Liter Flüssigkeit hat, welcher sich sehr gut hält, ohne sich zu verändern.

Setzt man kalkhaltiges Brunnenwasser in genügender Menge hinzu, so scheidet sich nach und nach ein Kalk- und Thonerdelack ab. Michel hat die Menge kalkhaltiges Wasser bestimmt, welche man hinzusetzen kann, um eine Flüssigkeit zu erhalten, die sich einige Zeit aufbewahren läßt, ohne den Farbstoff abzuscheiden, denselben indessen nur so schwach zurückhält, daß er sich bei dem geringsten von der Faser ausgeübten Einfluß abscheidet. Ein auf diese Weise präparirtes Bad färbt hineingetauchte Seide sofort, sobald man die Temperatur etwas erhöht. — Bei dem Lyoner Brunnenwasser, dessen Kalkgehalt leider nicht angegeben ist, sind diese Verhältnisse: 15 Liter Wasser auf 1 Liter der Auflösung des grünen Farbstoffs.

Dunklere Farben erhält man durch wiederholtes Eintauchen in frische Bäder.

Die entschälte und gewaschene Seide enthält eine gewisse Menge Kalk, welcher ihr als Mordant dient, woher es kommt, daß das erste Bad schnell erschöpft wird. Man kann diese Beobachtung benutzen und die Seide durch Kalkwasser passiren, bevor man sie von neuem in das Färbebad eintaucht. An Stelle des rohen Lo-kao kann man sich auch vortheilhaft des Persoz'schen gereinigten Grüns bedienen.

Persoz' Methode[1]). — Man löst den Lo-kao in schwach angesäuertem und zweckmäßig verdünntem Zinnsalz auf und führt die Seide bei gewöhnlicher Temperatur durch dieses Bad, worin dieselbe nur eine blasse Lachsfarbe annimmt; hierauf wäscht man sie in einem mit Ammoniak, Kali und essigsaurem Calcium alkalisch gemachten Bade aus, wodurch die Farbe zuerst purpurroth und schließlich rein blau wird.

Nach dem kalten Auswaschen und Ausringen passirt man noch durch eine Abkochung von persischen Gelbbeeren, was erforderlich ist, um ein harmonisches Grün hervorzubringen. Dieser Prozeß läßt sich auch für den Druck anwenden.

Man kann auch die Seide vorher alauniren und sie alsdann durch eine Auflösung von Lo-kao in Ammoniumhydrosulfür (Schwefelammonium) durchnehmen; nach jedem Bade muß man aber die Seide an der Luft hängen lassen, bis das Roth in Grün übergegangen ist.

Schließlich kann das Lo-kao auch in einer schwachen alkalischen

[1]) Wagner, Jahresberichte der chemischen Technologie, 1858, Bd. IV, pag. 454.



Lauge, die mit Zinnhydroxydul gesättigt ist, aufgelöst werden. Nach dem Eintauchen wird die Seide an die Luft gehängt, wodurch sie eine blaue Farbe annimmt, welche Farbe man durch Zusatz von Gelb in Grün verwandelt.

Bei den Methoden von Persoz, wo das Grün vorher durch Zinnoxydul reduzirt ist, erhält man Blau, nicht Grün. Letzteres entsteht alsdann nur durch Ueberlagerung von Gelb und wird nicht durch direktes Färben hervorgebracht. Uebrigens ist nach Persoz' Meinung die grüne Farbe der mit Chinagrün gefärbten Kattune, wie bei allen andern durch Färben dargestellten grünen Farben organischen Ursprungs (das Anilingrün ausgenommen), nur das Resultat einer Vereinigung von Blau und Gelb. Demnach würden die grüne, auf den Kattunen befestigte Farbe und diejenige, welche die Basis des unter dem Namen Lo-kao bekannten Lackes ausmacht, identisch sein; bei dem ersteren ist das Gelb überwiegend, beim zweiten hingegen das Blau.

Das Verfahren von Michel giebt auf Seide nur eine Farbe, deren Stellung in der chromatischen Skala von Chevreul einer der grünblauen Nüancen entspricht. Um ein reines Grün zu erhalten, setzt Michel dem Lo-kao Pikrinsäure hinzu.

Färben der Baumwolle. — Persoz empfiehlt besonders folgendes Verfahren:

50 bis 60 Gramm weiße Seife werden in 10 Liter Wasser gelöst und in der Lösung wird eine Menge gereinigtes und vorher aufgequollenes Lo-kao vertheilt; das Bad wird erwärmt und die Baumwolle kurze Zeit eingetaucht, wobei sie sofort eine schöne Farbe annimmt.

Zum Drucken verwendet man alaunirte oder nicht alaunirte Baumwolle. Die Farbe besteht aus Gummischleim, in welchem man gereinigtes und vorher aufgequollenes Lo-kao oder den Thonerdelack desselben mit oder ohne Zusatz von essigsaurem Aluminium vertheilt hat. — Oder auch: man druckt mit einer verdickten Lösung von Lo-kao in saurem Zinnsalz, trocknet und passirt durch essigsaures Calcium mit überschüssigem Kalk. Baumwolle kann man gleichfalls auch sehr gut in einer Lösung von Lo-kao in Schwefelammonium färben, nach dem Eintauchen jedoch muß man die Stoffe an die Luft hängen.

Färben der Schafwolle mit Lo-kao. — Wolle läßt sich mit Lo-kao schwieriger färben als Baumwolle und Seide; Persoz ist es indessen gelungen, das Chinagrün auf Wolle zu befestigen, indem er sich zuerst einen Zinnlack darstellte, denselben in Wasser vertheilte,

das Bad erhitzte und von Zeit zu Zeit einige Tropfen Oxalsäurelösung hinzusetzte. Durch Eintauchen in dieses Bad lassen sich Wollenzeuge vollkommen färben.

Verdickt man denselben Lack mit Gummiwasser, welches mit Oxalsäure angesäuert ist, und druckt mit dieser Farbe auf Wolle, so erhält man nach dem Dämpfen eine schöne grüne Farbe.

Einige dem Chinagrün anscheinend analoge oder identische grüne Farbstoffe.

(Notiz von Natalis Rondot, pag 20 ff.)

1) Poivre, französischer Gesandter in Cochinchina, (1749) und Horta (1766) sprechen von einer Pflanze, Namens Tsaï, welche in Cochinchina und in Tonking angebaut wird und, wie die Indigopflanze in Gährung versetzt, eine grüne Farbe liefert, die beim Färben ein sehr ächtes Smaragdgrün giebt. Seitdem hat man nichts mehr über die Beschaffenheit und die Existenz dieser Pflanze gehört.

2) Dina-xang aus Cochinchina. Charpentier de Cossigny (1770) sagt:

„Die Cochinchinesen besitzen eine Pflanze, welche sie Dina-xang nennen und die unserer Melisse gleicht. Durch Mazeration in Wasser entziehen sie derselben eine grüne stärkeartige Substanz, mit welcher sie jedweden Stoff in allen möglichen Nüancen grün färben."

Die Dina-xang-Stärke kann ebenso gut die Stärke der von Poivre beschriebenen Tsaï sein. Die Pflanze würde zum Geschlecht der Melissen gehören und entweder Mercurialis perennis oder, nach Correa, Justitia tinctoria aus der Familie der Akantheen sein.

3) Grüner Indigo. — Charpentier de Cossigny giebt an, daß die Indigofera tinctoria eine grüne Stärke liefern kann, wenn man dieselbe einer zweckmäßigen Behandlung unterwirft. Man weicht zu diesem Zweck die frischen Blätter in reinem Wasser oder in Kalkwasser eine Stunde lang ein und preßt sie alsdann aus. Diese Operation wird noch einmal wiederholt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden filtrirt, mit Kalkwasser versetzt und an der Luft umgerührt, wobei sich eine grüne Stärkesubstanz absetzt, welche zuerst mit Kalkwasser, dann mit reinem Wasser ausgewaschen wird.

4) Der indische grüne Indigo, welchen Prinsep im Jahre 1790 erwähnte, scheint eine Mischung von einer dem Chlorophyll analogen grünen Substanz zu sein, welche in Alkohol löslich ist (Bancroft, Persoz).

5) Das indische Baratgrün ist ein Extrakt aus Asclepias tinctoria, welches im Jahre 1793 aus Kalkutta hergeschickt wurde.

Nach Persoz' Ansicht wäre dieses Produkt gleich dem vorhergehenden nur ein unreiner Indigo; die Asclepias dient auch zum Blaufärben und kann Indigo liefern.[1])

Ebenso verhält es sich mit dem grünen Indigo, welchen Kurrer 1801 untersucht hat, sowie mit dem Pflanzengrün aus China und Java, welches von Cezard (1837) übersendet wurde,[2]) und das nach Schwarz enthielt:

Gelbe Substanz	10,40
Kleber und Salze	35,30
Indigobraun	39,20
Schleimartige Substanz . . .	5,10
Indigoblau	10,00
	100,00

6) Der Whi-mei aus China, welcher in London im Jahre 1851 ausgestellt war, stammt von Sophora japonica, dessen Blumen, Hoaï-hoa genannt, die Fähigkeit besitzen, grün zu färben.

Chlorophyll, Blattgrün, Grüner Farbstoff der Pflanzen.[3])

Der im Pflanzenreich so sehr verbreitete grüne Farbstoff ist trotz vielfacher Untersuchungen in seiner Zusammensetzung und seiner chemischen Konstitution noch sehr wenig bekannt. Einige Chemiker, wie Fremy, halten ihn für eine unmittelbare grüne Verbindung, Andere für eine Mischung aus Blattgelb (Phylloxanthin) mit Blattblau (Phyllocyanin); allein die zur Trennung dieser beiden Körper verwendeten Agentien haben doch immerhin eine so energische Wirkung, daß man bei ihrer Anwendung, namentlich wo es sich um so leicht veränderliche Körper handelt, eine vollständige Zersetzung derselben befürchten muß.

[1]) Dingler's polytechn. Journal, Bd. LXVII, pag. 213.

[2]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XI, pag. 27.

[3]) Dingler's polyt. Journal, Bd. CXXII, pag. 67; Bd. CL, pag. 118. — Chemisches Centralblatt, Bd. X, pag. 145. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXVII, pag. 296; Bd. LII, pag. 421; Bd. CXV, pag. 37. — Liebig u. Kopp's Jahresberichte, 1851, pag. 374; 1859, pag. 561. — Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. VI, pag. 642; Bd. XXXIII, pag. 639; Bd. XLI, pag. 588; Bd. XLVII, pag. 442; Bd. L, pag. 405; 113. — Bulletins de la Société industrielle, Bd. XXVI, pag. 283. — Bulletins de la Société d'encouragement, Bd. LVII, pag. 183. — Répertoire de chimie pure, Bd, III, pag. 28. — Répertoire de chimie appliquée, Bd. I, pag. 13, 339; Bd. II, pag. 71, 386.

Verdeil isolirt das Chlorophyll, indem er die Pflanzen mit Alkohol bis zum Kochen erhitzt. Setzt man zu der siedend heißen alkoholischen Lösung etwas Kalkmilch, so scheidet sich der Farbstoff als Kalklack vollständig ab. Der Niederschlag wird mit Salzsäure zersetzt und mit Aether geschüttelt, wodurch die grüne Substanz aufgelöst wird. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man den Farbstoff rein.

Auf diese Weise dargestellt, bildet das Chlorophyll ein dunkelgrünes Pulver, welches sich an der Luft nicht verändert, bei 200° noch nicht zersetzt und bei dieser Temperatur auch nicht schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien. Aluminiumhydroxyd vereinigt sich mit demselben und entzieht es aus einer alkoholischen Lösung, wenn diese vorher mit Wasser verdünnt wurde.

Wasserstoff im status nascens reduzirt und entfärbt das Blattgrün. Verdeil nimmt in dem Blattgrün eine ziemlich beträchtliche Menge Eisen an, da es beim Verbrennen eine eisenhaltige Asche hinterläßt, und zwar ist das Eisen in ähnlichem Zustand darin enthalten wie im Hämatin (Rother Farbstoff des Blutes). Eine wesentliche Stütze für diese Ansicht ist die Beobachtung von Pfaundler und dem Grafen von Salm-Horstmar, daß in einem vollständig eisenfreien Medium gezogene Pflanzen eine sehr bleiche Farbe haben und nicht kräftig werden, während sie sich auf Zusatz von etwas Eisen bald vollkommen normal entwickeln.

Nach Mulder enthält das Chlorophyll Stickstoff; nach den Versuchen von Pfaundler aber ist diese Annahme nicht stichhaltig. Es ist möglich, daß das Mulder'sche Produkt nicht vollkommen von den Proteïnstoffen befreit war.

Versetzt man eine alkoholische, mit Wasser hinreichend verdünnte Lösung von Chlorophyll mit gallertartigem Aluminiumhydroxyd, so bildet sich ein dunkelgrüner Lack, während die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist. Dieser Versuch scheint die Annahme zu bestätigen, daß das Blattgrün das Bestreben hat, sich in eine gelbe und eine mehr blau gefärbte Substanz zu zerlegen. Dieser Umstand hat in Fremy den Gedanken erweckt, durch andere Methoden zu einer vollkommneren Scheidung zu gelangen. Das Verfahren, welches nach ihm die besten Resultate giebt, ist folgendes: Man bringt in eine gut verstopfte Flasche eine Mischung von 2 Th. Aether und 1 Th. Chlorwasserstoffsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt ist, und schüttelt stark um, so daß sich die Chlorwasserstoffsäure mit Aether sättigt. — Andererseits entfärbt man das Chlorophyll durch Einwirkung von Alkalien, welche es in

einen schönen gelben Körper verwandeln, der in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich ist und sich mit der Thonerde zu einem gelben Lack vereinigt. Zersetzt man denselben durch eine Säure, so kann man die neue Substanz durch ein geeignetes Lösungsmittel ausziehen. Schüttelt man die oben erwähnte Flüssigkeit (Aether und Chlorwasserstoffsäure) mit diesem aus dem Chlorophyll erhaltenen Produkt, so zeigt sich eine auffällige Erscheinung. Der Aether bleibt rein gelb gefärbt, während die darunter befindliche Säure eine schöne blaue Farbe annimmt.

Nach Fremy läßt sich dieses Faktum auf folgende Weise erklären: Das Chlorophyll besteht aus einer Mischung von Gelb und Blau; Alkalien entfärben die blaue Verbindung augenblicklich. Der durch dieselben auf Kosten des Blattgrüns erzeugte gelbe Körper ist also eine Mischung des ursprünglichen Gelb und des farblosen, aus dem Cyanin gebildeten Produkts. Schüttelt man die Mischung mit Aether und Chlorwasserstoffsäure, so löst sich die gelbe Verbindung im Aether auf, während das regenerirte Cyanin sich mit blauer Farbe in der Chlorwasserstoffsäure löst. — Dieser Versuch kann mit Chlorophyll oder getrockneten Blättern angestellt werden.

Fremy nennt Phylloxanthin den gelben Bestandtheil des Chlorophylls und Phylloxanthëin den gelben Körper, welcher durch vorübergehende Veränderung des blauen Körpers (Phyllocyanin) sich bildet. — Zur Regeneration des Phyllocyanins durch Säuren ist die Mitwirkung der Luft nicht erforderlich. Die Zusammensetzung des letzteren ist nach Kromayer[1]) $C_{34} H_{6} N_{4} O_{17}$ (Kohlenstoff = 50,98; Wasserstoff = 8,51; Stickstoff = 7,00).

Die dünnen gelben, im Dunkeln gewachsenen Blätter enthalten gleichzeitig Phylloxanthin und Philloxanthëin und gehen unter dem Einfluß saurer Dämpfe sehr schnell in Grün über.

Die gelben Blätter im Herbst enthalten nur noch Phylloxanthin; ihr alkoholisches Extrakt zeigt beim Schütteln mit Alkohol und Chlorwasserstoffsäure nicht mehr jene oben erwähnte charakteristische Erscheinung. Man kann sich hiernach die Farbenveränderung, welche die Blätter im Herbste zeigen, leicht erklären. Das weit beständigere Phylloxanthin bleibt allein zurück, während das Cyanin sich oxydirt und sich auf eine nicht wiederherzustellende Weise zersetzt. Diese interessanten Angaben bieten für die in der Praxis gemachten Erfahrungen

[1]) Archiv der Pharmacie, Bd. CLVI, pag. 164. — Chemisches Centralblatt, 1861, pag. 393.

eine bedeutende Stütze. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, das in der Natur in so reichem Maße vorkommende Pflanzengrün für die Technik mit Erfolg zu verwerthen.

Wir erwähnen noch einige Versuche, die man angestellt hat, um das Blattgrün in der Färberei zu verwenden. Verdeil[1]) stellte aus dem fleischigen Theil der noch nicht entwickelten Blüthenknöpfchen der Distel oder der Artischoke eine grüne Farbe dar, welche dem Anschein nach von dem Chlorophyll und dem Lo-kao verschieden ist. — Der ausgepreßte Saft dieser Pflanzentheile ist farblos. Unter dem Einfluß der Luft und nach Zusatz von kohlensaurem Natrium nimmt er eine gelbgrüne Farbe an, welche durch Neutralisation mit Essigsäure in Blaugrün übergeht. Der neue Farbstoff wird durch essigsaures Blei gefällt und der Niederschlag durch Schwefelsäure, die mit Alkohol verdünnt ist, bei 40° zersetzt, wobei die alkoholische Lösung eine gelbbraune Farbe annimmt; nachdem man das schwefelsaure Blei abfiltrirt, wird der Farbstoff durch Zusatz von Aether gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und mit Aether und Wasser ausgewaschen. Er ist unlöslich in Wasser, Aether und Säuren, löslich in Alkohol und Alkalien und bildet mit den Oxyden von Aluminium und Zinn dunkelgrüne, am Licht haltbare Lacke, welche zum Färben und Drucken verwendet und auch direkt auf den Geweben gebildet werden können. Die Farben, welche man hierbei erhält, sind aber nicht schön genug, als daß sie Eingang in die Praxis gefunden hätten.

Hartmann[2]) hat ebenfalls Versuche gemacht, Gewebe mit Laubgrün zu färben. Er bereitet sich das Chlorophyll, indem er vorher mit warmem oder schwach alkalischem Wasser ausgewaschenes Gras mit Natronlauge von 10° B. 24 Stunden lang digeriren läßt. Die stark gefärbte Flüssigkeit wird durch Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure gefällt, der grüne flockige Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Die Ausbeute ist sehr gering (1 Prozent vom Gewichte des angewendeten Grases).

Mit Gummiwasser verdickt und mit Kalkwasser oder Ammoniak versetzt, aufgedruckt und gedämpft, giebt es Farben, welche gerade nicht sehr schön sind, aber doch beweisen, daß es möglich ist, das Chlorophyll auf den Geweben zu befestigen.

---

[1]) Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. XLVII, pag. 442. — Polytechnisches Centralblatt, 1856, pag. 60.

[2]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXVI, pag. 283. — Polytechnisches Centralblatt, 1855, pag. 940.

Corbillot hält folgendes Verfahren für empfehlenswerther: Das Gras wird zuerst mit kochendem Wasser, dann mit kaustischer Natronlauge von 2° B. ausgelaugt, welche phosphorsaures Calcium und Aluminium enthält. Die grüne Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, wodurch sich grüne, leicht filtrirbare, aus einem Chlorophylllack bestehende Flocken ausscheiden.

Zum Druck nimmt man 250 Gramm Natronlauge von 38° auf 1 Kilogramm dieses Lackes (en pâte), wodurch man eine Auflösung von 10° B. erhält. 100 Kilogramm Gras geben ungefähr 6 Liter Extrakt. Das Extrakt wird mit Gummiwasser verdickt und nach dem Drucken gedämpft.

Man kann der Farbe auch phosphorsaures Natrium für sich oder mit gefälltem Zinnoxyd, oder saures arsensaures Kalium für sich oder mit Zinnoxyd zusetzen. Färbt man Wolle oder Seide in einem Bade, welches aus Chlorophyllextrakt von 10° B., phosphorsaurem Natrium und Zinnoxyd besteht, so erhält man sehr dunkle Nüancen.

Xylindeïn. [1]

Im Walde zu Fontainebleau, seltener in andern Wäldern, trifft man zuweilen Stücke abgestorbenes Holz, welche durch ihre oft sehr lebhafte grünlichblaue Farbe auffallen. Fordos hat solches Holz näher untersucht und eine Substanz darin gefunden, welche nach seiner Angabe eine dunkelgrüne Farbe besitzt, amorph ist, von Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser in unverändertem Zustande niedergeschlagen wird. Durch ätzende und kohlensaure Alkalien wird dieser Körper gelblichgrün gefärbt, und die durch Behandlung mit diesen Reagentien entstehende Verbindung wird, im Gegensatz zu der mit Säuren erhaltenen, in Chloroform löslich, bleibt aber in Wasser unlöslich. Bei Behandlung mit einer Säure wird indessen der Farbstoff isolirt und nimmt seine ursprünglichen Eigenschaften wieder an. Fordos hat dieser Substanz den Namen Xylochloërinsäure gegeben.

Rommier hat ebenfalls mit dem Holze Versuche angestellt

[1] Fordos, Répertoire de chimie appliquée, Bd. V, pag. 331, 1863. — Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, 1863, pag. 694. — Chemisches Centralblatt, 1864, pag. 111. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLXXI, pag. 446; Bd. CLXXXVIII, pag. 493. — Polytechnisches Centralblatt, 1868, pag. 844. — Deutsche Industriezeitung, 1868, pag. 158. — Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. LXVI, pag. 108.

und eine feste amorphe dunkelgrüne Substanz darin entdeckt, welche im hydratischen Zustande von Wasser sehr leicht mit prächtig grünblauer Farbe gelöst wird; durch Chlornatrium und Säuren (nicht Essigsäure, welche nur eine mehr blaue Farbe hervorbringt), wird sie mit grüner Farbe niedergeschlagen.

Der Unterschied in den Resultaten Fordos' und Rommier's besteht darin, daß sich bei Behandlung mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien das Xylindeïn mit grüner Färbung löst, welche bei Ueberschuß in Gelblichgrün übergeht. Der Fordos'sche Körper wird von Alkalilösungen nicht angegriffen und färbt sich gelblichgrün. Von konzentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird der Rommier'sche Körper gleich der Xylochloërinsäure gelöst; dabei findet aber auch eine rasche Veränderung desselben statt. Mit Kalk und Magnesia verbindet sich die neue Substanz zu einem grünen, in Wasser und Alkohol ganz unlöslichen Lack. Sie wird weder im hydratischen noch im wasserfreien Zustande von absolutem Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Benzol gelöst, dem Chloroform hingegen ertheilt sie, wenn sie hydratisch ist, eine schwarzbläuliche Färbung — eine Erscheinung, worin sie mit der Xylochloërinsäure verwechselt werden könnte. Durch Traubenzucker und Kali wird der neue Körper in Alkohol von 85 Prozent reduzirt. Die anfangs bräunlich gefärbte Lösung wird in Berührung mit der Luft grün, während die Substanz sich in gallertartiger Form absetzt.

Die Substanz fixirt sich sehr leicht und ohne Beize auf Seide und Wolle und ertheilt beiden eine bei künstlichem Lichte sehr lebhaft erscheinende schön grünblaue Farbe. Bei der Anwendung der neuen Substanz zum Färben muß man die wässrige oder ammoniakalische Lösung zunächst mit Essigsäure versetzen, dann den zu färbenden Stoff in dieses Bad bringen, letzteres langsam und allmählich auf 80° erhitzen, hierauf den Stoff herausnehmen und schließlich mit Wasser, welches mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt worden, auswaschen.

Zur Darstellung des Xylindeïns verfährt man folgendermaßen:

Das Holz wird getrocknet, in feines Pulver verwandelt, wiederholt mit einer Lösung von 1 Th. Kali oder Natron in 100 Th. Wasser behandelt und der Rückstand ausgepreßt. Die filtrirten Flüssigkeiten werden mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, worauf ein voluminöser Niederschlag entsteht, den man mit schwach angesäuertem Wasser auswäscht.

1 Kilogramm Holz giebt 60—80 Gramm trocknen Niederschlag; dieser wird in einer Lösung von 20 Gramm Kali und 1 Liter Wasser

gelöst und diese Lösung mit 2 Liter Alkohol von 85 Prozent und mit ½ Liter einer gesättigten, von Kalk und Magnesia freien Chlornatriumlösung versetzt, worauf das Xylindeïn sich niederschlägt, während die dasselbe begleitenden Humuskörper zum großen Theil in dem Chlornatrium haltigen Alkohol gelöst zurückbleiben. Der Farbstoff ist noch nicht rein; man wiederholt deshalb die Behandlung so oft, bis die alkoholische Lösung keine braune Substanz mehr enthält. Man wäscht dann den Niederschlag aus, löst ihn wieder in Wasser auf, fällt ihn daraus mit Chlorwasserstoffsäure und trocknet ihn unter der Luftpumpe.

Die Analyse ergiebt folgende Resultate:

Kohlenstoff	50,23
Wasserstoff	5,33
Stickstoff	2,63
Sauerstoff	40,81
Kalk und Eisen	Spur

Unter der Mikroskop erkennt man zwischen den verschiedenartig gefärbten Fasern eiförmige, grün gefärbte, rosenkranzähnlich an einander gereihte Sporen, welche sich auf Zusatz von Chloroform von einander trennen und dann verschwinden, worauf das Holz eine gleichförmig grüne Färbung annimmt. Diese Erscheinung, welche man am meisten bei der Birke, Weißbuche und Rothbuche beobachtet, rührt möglicherweise von einem Pilze her.

Hoaï-hoa.

Der Hwae oder Hoaï ist die Sophora japonica, ein großer Baum aus der Familie der Leguminosen, der in Frankreich seit länger als einem Jahrhundert kultivirt wird; auch in Deutschland hat man vor einiger Zeit Versuche gemacht, ihn zu akklimatisiren. Er wächst in ziemlich beträchtlicher Menge im Norden und Süden von China, und zwar ist der aus den nördlichen Gegenden am meisten geschätzt. Die Blume liefert eine gelbe oder grüne Farbe. Professor Stein in Dresden hat aus dem Hoaï ein gelbes Pigment dargestellt, welches mit der Rutinsäure ($C_6 H_8 O_4$) aus den Kappern (Capparis spinosa) und der Raute (Ruta graveolens) identisch ist. Die gelben Blumen des Hoaï werden zu der Zeit gesammelt, wo sie sich öffnen wollen, an der Luft getrocknet, mit dem Safte von anderen, mit Salz zerstoßenen Pflanzen befeuchtet und in Kugeln geformt, welche man im Schatten trocknet. — Um die Seide mit diesem Färbemittel gelb zu färben,

taucht man sie zuerst zwölf Stunden lang in ein Bad von Alaun und bringt sie hernach in eine Abkochung von Hoaï. Nach Michel und Guinon existirt der Farbstoff nur in den Blumen.

Alkalien verwandeln die Farbe in Roth, Säuren entfärben sie. Saures chromsaures Kalium verändert die Farbe in Hellbraun.

Um mit diesem Material Grün zu färben, nehmen die Chinesen das Sonnenlicht zu Hilfe. Nach den Mittheilungen Madows' wird die Baumwolle mehrmals in ein kochendes, mit Alaun versetztes Bad von Hoaï getaucht und jedesmal an der Sonne getrocknet. Walter Crum hat Versuche in dieser Richtung angestellt; die Zeuge zeigten aber nur einen grünen Schimmer; wahrscheinlich muß man diese Verschiedenheit in der geringeren Intensität des Sonnenlichtes suchen.

Seide kann ebenfalls durch Hoaï-hoa grün gefärbt werden.

Drittes Kapitel.

Blaue Farbstoffe.

In unsern bisherigen Betrachtungen sind wir bereits auf mehrere blaue und blauviolette Farbstoffe vegetabilischen Ursprungs getroffen; ihr Verwandtschaftsverhältniß zu mehreren rothen Verbindungen hat uns indeß bewogen, sie bereits in einem früheren Kapitel abzuhandeln; überdies besitzen sie in technischer Hinsicht ein nur ganz untergeordnetes Interesse. Der einzige blaue Farbstoff, welcher hinsichtlich seiner Anwendung in hohem Grade geeignet ist, unsere Aufmerksamkeit zu fesseln, ist das Indigblau, eine Stickstoff haltige Substanz, welche sowol in ihren äußeren Eigenschaften, wie in ihrer Zusammensetzung sehr genau bekannt ist. Es wird aus verschiedenen Indigofera-Arten gewonnen und soll nach Schunck durch Zersetzung eines in jenen Pflanzen enthaltenen Glukosids (Indican) entstehen, nach einer älteren Ansicht sich in dem Pflanzenorganismus selbst bilden.

Wir betrachten zunächst das chemische Verhalten des Hauptbestandtheiles des Indigo, das Indigblau, ohne Rücksicht auf die Pflanzen, von welchen es herkommt, darauf die Naturgeschichte dieser Pflanzen, die fabrikmäßige Darstellung des käuflichen Indigo, die verschiedenen Sorten und schließlich die Anwendung des Indigblaus,

oder vielmehr des Indigo, da letzterer das ausschließliche Produkt ist, welches von den Fabrikanten verbraucht wird.

Indigblau und seine hauptsächlichsten Derivate.

Das Indigblau hat bis jetzt noch nicht künstlich dargestellt werden können, und es ist eine auffallende Erscheinung, daß die Natur desselben noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt werden konnte, obgleich es in sehr einfacher Beziehung zur Benzolgruppe steht. Ueber seine prozentische Zusammensetzung herrscht kein Zweifel; die empirische Formel ist $C_8 H_5 N O$ oder ein Vielfaches derselben; ihre Richtigkeit wurde durch eine große Anzahl Derivate genau kontrolirt.

Das Indigblau besitzt ein großes Bestreben, bei der Sublimation zu krystallisiren; die Krystalle bilden kleine sechsseitige Säulen, welche bei auffallendem Lichte dunkelroth erscheinen und einen kupferrothen metallischen Reflex besitzen; das auf nassem Wege erhaltene ist dunkelblau, nimmt aber beim Drücken ebenfalls einen metallischen Glanz an. — Das amorphe Indigblau, wie man es durch Oxydation der Indigweißlösungen durch den Sauerstoff der Luft erhält, ist dunkelblau mit purpurfarbenem Reflex und verhält sich wie das auf nassem Wege dargestellte krystallisirte Indigblau.

Die Verflüchtigung des Indigblaus beginnt bei ungefähr 288°; aber es ist schwierig, sie ohne Zersetzung zu vollführen, da stets ein Theil der Substanz verkohlt. Operirt man mit nur kleinen Quantitäten reinem Indigblau und in einem Gasstrom, oder führt man den Versuch in kleinen, luftleer gemachten Retorten aus, so wird die Ausbeute an Krystallen am bedeutendsten.

Am leichtesten verschafft man sich nach Dumas' Vorschrift sublimirtes Indigblau, wenn man einige Gramm zerstoßenen Indigo auf einem Uhrglase oder einer kleinen Silberschale, mit gleichem Deckel bedeckt, gelinde erhitzt. Man findet alsdann auf der Oberfläche des kohligen Rückstandes ein Netzwerk von nadelförmigen Krystallen, welche leicht zu entfernen sind. Wirft man Indigo oder Indigblau auf eine rothglühende Kohle, so stößt es violette, denen des Jods ähnliche Dämpfe aus, während sich gleichzeitig ein spezifischer, das Indigo charakterisirender Geruch verbreitet. Es ist ohne Geruch und Geschmack, reagirt vollkommen neutral und löst sich weder in der Kälte noch in der Wärme in Wasser, Aether, Weingeist, den fetten und flüchtigen Oelen, auch nicht in verdünnten Säuren und Alkalien. Kreosot und Phenylsäure lösen beim Kochen eine kleine Quantität auf, aus welchen

Lösungsmitteln es sich beim Erkalten in Flocken ausscheidet. Das spezifische Gewicht ist = 1,35.

Rührt man fein pulverisirtes Indigblau mit wasserfreier Essigsäure an, so erhält man auf Zusatz von nur einem Tropfen konzentrirter Schwefelsäure eine schöne dunkelblaue Flüssigkeit, aus welcher sich das Indigblau nach Zusatz von Wasser ohne Veränderung wieder ausscheidet. Dieses Lösungsverfahren ist das einzige, welches bis jetzt gestattet, den ursprünglichen Körper wieder darzustellen, ohne den Weg durch Reduktion und nachherige Oxydation einzuschlagen.

Taucht man ein Stück Zeug in eine auf diese Weise dargestellte Lösung, so genügt ein einfaches Waschen, um dasselbe zu färben.

Einwirkung der Wärme. — Bei der trocknen Destillation des Indigblaues entsteht unter andern flüchtigen Produkten auch Anilin.

Einwirkung von Oxydationsmitteln. — Die gewöhnlichen, in der organischen Chemie angewendeten Oxydationsmittel, wie Chromsäure in konzentrirter Lösung, Chlor bei Gegenwart von Wasser, übermangansaures Kalium, Bleisuperoxyd, verwandeln das Indigblau in einen neuen Körper, das Isatin, welches sich von dem ersteren nur durch einen Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheidet.

$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_2}_{\text{Indigblau.}} + O_2 = \underbrace{2(C_8H_5NO_2)}_{\text{Isatin.}}$$

Die Eigenschaften und das chemische Verhalten des Isatins werden wir weiter unten besprechen. Gewöhnlich verwendet man zu dieser Umwandlung verdünnte Salpetersäure. Ist die Säure konzentrirt und heiß, so geht die Reaktion weiter, und man erhält Nitrosalicylsäure (Indigsäure, Anilsäure) $C_7H_5(NO_2)O_3$ und Pikrinsäure $C_6H_3(NO_2)_3O$.

In beiden Fällen erfolgt Abspaltung von Kohlenstoff, entweder als Kohlensäure oder als Ameisensäure.

Einwirkung der Reduktionsmittel.

Eine der interessantesten Eigenschaften des Indigblaus, von welcher man auch in der Praxis eine große Anwendung macht, ist die Leichtigkeit, mit der es Wasserstoff anzieht und sich in eine farblose Verbindung verwandelt, welche in den wässrigen Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden löslich ist und durch einfache Oxydation durch Berührung mit der Luft sich wieder in Indigblau verwandeln kann.

Diese Wasserstoffaufnahme, welche im uneigentlichen Sinne Reduktion genannt wird, erfolgt nur bei Wasserstoff im status nascens. Im Allgemeinen ist man der Ansicht, daß diese Veränderung nur bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden, d. h. alkalischer Reduktionsmittel, vor sich gehen kann; Schlumberger hat indeß das merkwürdige Faktum beobachtet, daß die Umwandlung des Indigblaus in Indigweiß auch in einer sauren Flüssigkeit stattfindet.

Man weiß, daß eine frisch bereitete Lösung von Zink in schwefliger Säure sehr energisch Indigblauschwefelsäure sowie andere Farbstoffe entfärbt. Gießt man eine konzentrirte Lösung von schwefliger Säure auf Zink, so wird die Flüssigkeit gelb und nimmt schnell die oben erwähnten Charaktere an; es bildet sich eine Mischung von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Zink.

$$3SO_2 + Zn_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix} SO \\ \overset{II}{Zn} \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Schwefligs. Zink}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} S_2O \\ \overset{II}{Zn} \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Unterschwefligs. Zink.}}$$

Keiner der in der Flüssigkeit nachweisbaren Körper besitzt für sich die Eigenschaft, die Indigblauschwefelsäure zu entfärben.

Diese merkwürdige Einwirkung verliert sich nach einigen Stunden. Nach Schönbein [1]) wirken schweflige Säure und normale schwefligsaure Salze nur schwach auf eine schwefelsaure Lösung von Indigo ein, saure schwefligsaure Salze hingegen entfärben sie energisch; die blaue Farbe kommt durch Einwirkung starker Säuren, Alkalien, einer großen Menge Wasser, mehrerer anderer Agentien, sowie durch Temperaturerhöhung oder Erniedrigung wieder zum Vorschein. Dieselbe Flüssigkeit entfärbt pulverförmiges Indigblau, wenn man sie bis zum Sieden erhitzt.

Von dieser Ausnahme abgesehen, beruhen alle andern Prozesse der Reduktion des Indigblaus auf der Mitwirkung von Alkalien oder alkalischen Erden; in diesem Falle löst sich, je weiter die Wasserstoffaufnahme vorschreitet, das Indigweiß in der Base auf und liefert eine gelbe durchscheinende Flüssigkeit, welche sich bei Luftzutritt schnell mit einer kupferglänzenden Haut von regenerirtem Indigblau bedeckt.

Die Färber bezeichnen mit dem Namen Indigküpe die Auflösungen von reduzirtem Indigo, welche in der Praxis in großen Kufen

[1]) Poggend. Annalen, Bd. CIV, pag. 300.

ausgeführt werden. Dieser Ausdruck ist aus der Fabriksprache in die Laboratorien übergegangen und wird auch auf die im Kleinen ausgeführten Operationen angewendet.

Wir führen im Nachstehenden diejenigen Körper an, welche im Stande sind, das Indigblau in Indigweiß zu verwandeln, indem wir bemerken, daß wir erst später auf jene näher eingehen werden, welche in der Praxis eine größere Rolle spielen.

1) Alkalimetalle. — Diese Körper sind im Stande, Wasser zu zersetzen und demgemäß Wasserstoff im status nascens zu liefern; gleichzeitig entsteht eine alkalische Base, welche die Reduktion begünstigen muß. Die Einwirkung nimmt einen noch weit regelmäßigeren Verlauf, wenn man dieselben nicht rein, sondern mit Quecksilber amalgamirt (z. B. als Natriumamalgam) zur Verwendung bringt. Man bracht also nur sehr fein zertheiltes Indigblau in Wasser anzurühren und Natriumamalgam hinzuzusetzen, um eine Küpe zu erhalten.

2) Metalle und Metalloide, durch welche das Wasser bei Anwesenheit einer alkalischen Base zersetzt wird: Zinn, Antimon, Aluminium, Phosphor. Sie wirken nur bei Gegenwart eines Alkalis und einer dem Siedepunkt nahe liegenden Temperatur. —

3) Metalloxyde, welche durch Sauerstoffaufnahme sich leicht höher oxydiren: Eisenoxydul, Zinnoxydul.

4) Sauerstoffsäuren, welche sich höher zu oxydiren fähig sind: phosphorige Säure, unterphosphorige Säure. — Sie wirken ebenfalls nur bei Anwesenheit von Basen auf das Indigblau ein.

5) Gewisse Schwefel-, Phosphor-, Arsenikverbindungen: Schwefelarsenik (Realgar).

6) Gewisse organische Verbindungen, welche in Gegenwart von Alkalien oxydirt werden: Zucker, Gallussäure.

7) Reduzirend wirkende und alkalische Gährungsmittel: Buttersäuregährung.

Schwefel und die Sauerstoffsäuren des Schwefels, welche in der Oxydationsreihe des Schwefels unterhalb der schwefligen Säuren stehen, sind ohne Einwirkung auf das Indigblau.

Man kann Schwefel mit Indigblau in einer kaustischen Alkalilauge unbeschränkt kochen lassen und wird nie auch eine Spur von Reduktion wahrnehmen; die Polysulfurete fällen sogar das Indigblau, wenn man sie zu einer nach irgend einem andern Verfahren angestellten Indigküpe hinzusetzt. Der Vorgang ist hierbei gerade so, als

wenn der Schwefel den mit dem Indigweiß verbundenen Wasserstoff entfernte. [1])

Die wirksamen Sulfurete entsprechen alle den niederen Oxydationsstufen des Radikals und verdanken die reduzirende Eigenschaft nur ihrem Bestreben, sich unter dem Einfluß von Alkalien zu oxydiren. So sind beispielsweise Realgar, Auripigment, die Protosulfurete von Zinn und Antimon bei Anwesenheit von Alkalien mächtige Reduktionsmittel des Indigblaus, während die Sulfarsen- und Sulfantimonsäure und Zinnbisulfuret ohne Wirkung sind.

Von allen bisher genannten Verbindungen wenden die Chemiker am meisten das Eisenhydroxydul und den Zucker an, um Indigoküpen anzustellen. — Vortheilhaft nimmt man hierzu 1 Th. gut zerriebenen Indigo, 2 Th. reinen oxydfreien Eisenvitriol, 3 Th. fein gepulverten gelöschten Kalk und 200 Th. warmes Wasser. Man bringt das Ganze in eine Flasche mit engem Halse, welche gut verstopft und von der Flüssigkeit vollständig angefüllt werden muß. Von Zeit zu Zeit schüttelt man einige Stunden lang tüchtig um und läßt alsdann die Mischung zum Klären mehrere Tage lang stehen. Die überstehende gelbe Flüssigkeit ist eine Auflösung von Indigweiß in Kalkwasser. Der gelbe Bodensatz ist ein Gemisch von schwefelsaurem Calcium mit Eisenhydroxyd. Die chemischen Vorgänge bei dieser Reaktion sind leicht zu erklären:

Ein Theil des Calciumhydroxyds zersetzt das schwefelsaure Eisen, das frei gewordene Eisenhydroxydul zerlegt das Wasser und verwandelt sich in Eisenoxyd, während der frei gewordene Wasserstoff sich auf das Indigblau überträgt; schließlich vereinigt sich ein Theil des gebildeten Indigweiß mit einem anderen Theile des Calciumhydroxyds und löst sich als Calciumverbindung auf.

Man kann den Vorgang hierbei durch folgende einfache Gleichungen veranschaulichen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} SO_2 \\ \overset{II}{Fe} \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Schwefelsaures Eisen}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} H_2 \\ \overset{II}{Ca} \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Calciumhydroxyd}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} SO_2 \\ \overset{II}{Ca} \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Schwefelsaures Calcium}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} \overset{II}{Fe} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Eisenhydroxydul.}}$$

[1]) Annalen der Chemie und Physik von Poggendorff, Bd. X, pag. 126. — Schweigger's Journal für technische und ökonomische Chemie, Bd. LI, pag. 60. Journal für praktische Chemie, Bd. X, pag. 222.

$$2\left(\begin{matrix}\overset{II}{Fe}\\H_2\end{matrix}\Big\} O_2\right) + 2H_2O = \begin{matrix}\overset{VI}{(Fe_2)}\\H_6\end{matrix}\Big\} O_6 + H_2$$

Eisenhydroxyd.

$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_2}_{\text{Indigblau}} + H_2 = \underbrace{C_{16}H_{12}N_2O_2}_{\text{Indigweiß}}$$

Nach Fritzsche's Angaben wird die Indigoküpe mit Zucker angestellt, indem man auf 125 Gramm fein-zerriebenen Indigo und ebensoviel Traubenzucker in einer 6 Liter haltenden Flasche kochenden 71 prozentigen Alkohol gießt, 200 Gramm einer konzentrirten alkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd hinzusetzt und schließlich die Flasche mit kochendem Alkohol anfüllt. Man schüttelt die gut verstopfte Flasche tüchtig um und läßt einige Stunden lang absetzen, wonach die klare Flüssigkeit in eine größere Flasche abgezogen wird. Läßt man dieselbe lose bedeckt ruhig stehen, so erhält man einen Niederschlag von regenerirtem Indigblau, welcher aus feinen dunkelblauen, beim Zerreiben kupferrothen, metallisch glänzenden Krystallnadeln besteht. Dies ist das einzige bis jetzt bekannte Mittel, das Indigoblau auf nassem Wege in Krystallen zu erhalten und wird auch nur zu diesem Zweck angewendet, da es kostspieliger ist als die vorhin angegebene Methode.

Nach Stahlschmidt[1]) (und vor ihm schon Leonhardt) lassen sich auch fein zertheilte Metalle zum Anstellen der Küpe verwenden. Stahlschmidt empfiehlt namentlich den Zinkstaub, da Indigo in einer ammoniakalischen Flüssigkeit durch Zinkstaub sehr schnell entfärbt wird. — Das Verfahren hat außerdem noch den Vortheil, daß die Waaren keine Rostflecken erhalten und leichter zu reinigen sein sollen.

Indigweiß. — Es ist leicht, diese Verbindung in alkalischer Lösung darzustellen; dagegen erfordert die Bereitung von reinem Indigweiß in fester Form sehr große Vorsicht und einen geschickten Arbeiter. Die Leichtigkeit, mit welcher sich das Indigweiß an der Luft oxydirt, ist in der That so groß, daß es bei den zum Fällen, Auswaschen, Filtriren und Trocknen erforderlichen Operationen fast gänzlich wieder in Indigblau übergeht, wofern es nicht mit der pein-

[1]) Poggendorff's Annalen der Chemie und Physik, Bd. CXXVIII, pag. 461. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLXXXII, pag. 26. — Deutsche Industriezeitung, 1866, pag. 385.



lichsten Sorgfalt vor dem Zutritt der Luft geschützt wird. Dumas[1]) hat diese schwierige Aufgabe auf folgendem Wege gelöst, welcher für alle derartigen Arbeiten als Muster empfohlen werden kann.

Man bereitet sich in gut verschlossenen Gefäßen eine Küpe mit Eisenvitriol aus 500 Gramm Indigo, welcher durch Auskochen mit Chlorwasserstoffsäure, Natronlauge und Weingeist gereinigt ist, und läßt nach tüchtigem Durchschütteln zwei Tage lang ruhig stehen; hierauf bringt man die klare Flüssigkeit mit einem Heber in Flaschen, welche schon vorher mit Kohlensäure angefüllt sind und in welche man die nöthige Menge ausgekochte, also luftfreie Chlorwasserstoffsäure gegossen hat, um den Kalk zu sättigen und das Indigweiß zu fällen. Die vollständig gefüllten Flaschen werden gut verkorkt und in große mit Wasser angefüllte Kufen getaucht, bis sich das Indigweiß vollständig abgesetzt hat; man hebert die klare Flüssigkeit ab und bringt den Bodensatz unter einer mit Kohlensäure gefüllten Glocke auf Filter. Das Auswaschen geschieht mit kaltem Wasser, aus welchem durch länger fortgesetztes Kochen der Sauerstoff ausgetrieben wurde, und welcher in vollständig angefüllten und gut verschlossenen Flaschen erkaltet ist; schließlich trocknet man das Präparat unter dem Rezipienten einer guten Luftpumpe. Sehr gute Dienste leistet hierbei eine Geißler'sche (Quecksilber) Luftpumpe.

Auf diese Weise dargestellt, bildet das Indigweiß in der Regel eine gräulichweiße seidenglänzende Masse, welche geruch- und geschmacklos und in verdünnter Schwefelsäure unlöslich ist, hingegen mit gelber Farbe sich in Alkohol und Aether und den wässrigen Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden auflöst. Im trocknen Zustande verwandelt es sich nach und nach durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft bis in das Innere in Indigblau; schneller erfolgt die Umwandlung, wenn es feucht oder aufgelöst ist. Bei wenig erhöhter Temperatur verwandelt es sich an der Luft plötzlich in die blaue Verbindung. Beim Erhitzen im Vakuum oder in einem sauerstofffreien Medium entweicht etwas Wasser, darauf bildet sich ein schwaches Sublimat von Indigblau, und es bleibt ein Rückstand von Kohle.

Konzentrirte Schwefelsäure löst es sogleich mit dunkler Purpurfarbe auf, welche beim Erhitzen in Blau übergeht; nach Zusatz von Wasser erhält man eine Lösung von Sulfindigsäure.

Die saure Eigenschaft des Indigweiß, welche seine Auflösung in Alkalien, kohlensauren Alkalien und den Basen der alkalischen Erden

[1]) Journal für praktische Chemie, Bd. X, pag. 222.

gestattet, ist indeß ziemlich schwach; denn es genügt die durch die Zeugfaser ausgeübte Anziehungskraft, um die Zersetzung des Salzes und die Fällung des Indigweiß zu bewirken.

Die meisten Metallsalze geben mit den alkalischen Lösungen des Indigweiß weiße Niederschläge, die bisweilen krystallinisch und ziemlich dicht sind, und welche man als Verbindungen von Indigweiß mit den betreffenden Metalloxyden betrachten kann; zu diesen gehören die Magnesium-, Zink-, Aluminium-, Eisen- (oxydul), Kobalt-, Mangan-, Blei-, Silber-, Zinn(oxydul)salze. Da die Kupfersalze sich dem Indigweiß gegenüber wie energische Oxydationsmittel verhalten und dasselbe wieder in Indigblau verwandeln, so dürfen sie hier nicht angeführt werden. Der Zinnniederschlag findet im Zeugdruck zu Blau, dem sogenannten Aechtblau, Verwendung.

Nach Berzelius bildet das Indigweiß zwei Verbindungen mit Kalk, eine lösliche und eine unlösliche mit einem Ueberschuß von Kalk. Ist dieses Faktum richtig, so hat es für die Praxis große Bedeutung; denn wenn man beim Ansetzen der Küpe mit Vitriol zu viel Kalk hinzusetzte, so würde ein Theil des Indigo ausgefällt werden und unwirksam bleiben.

Einwirkung der Alkalien auf Indigblau. — Konzentrirte kochende Lauge von Kaliumhydroxyd (von 1,45 spez. Gew.) löst Indigo ohne Gasentwicklung mit Orangefarbe auf. Versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser, so wird die Farbe anfangs braungelb; beim Zutritt der Luft scheidet sich Indigblau ab, während isatinsaures Kalium in Lösung bleibt (Isatin + Kaliumhydroxyd).

Es entsteht hierbei gleichzeitig eine Oxydation und Reduktion des Indigblaus nach der Gleichung:

$$\underbrace{3(C_{16}H_{10}N_2O_2)}_{\text{Indigblau}} + 2\,KHO + 2H_2O = \underbrace{2(C_8H_6NKO_3)}_{\text{Isatinsaures Kalium.}} + \underbrace{2(C_{16}H_{12}N_2O_2)}_{\text{Indigweiß}}$$

Durch Reoxydation des Indigweiß durch den Sauerstoff der Luft entsteht der Niederschlag von Indigblau.

Beim Schmelzen von Indigblau mit Kaliumhydroxyd entwickelt sich Wasserstoff und es entsteht Anthranilsäure ($C_7H_7NO_2$); beim Erhitzen bis auf 300° C. bildet sich Salicylsäure ($C_7H_6O_3$). Bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd giebt das Indigblau als Destillationsprodukt Anilin, welches sich wahrscheinlich aus der zuerst

entstehenden Anthranilsäure bildet. Der Vorgang findet hierbei nach folgender Gleichung statt:

$$C_7H_7NO_2 = \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin.}} + CO_2$$

Alle diese Reaktionen zeigen deutlich, daß das Indigblau zu der Phenylgruppe in einem bestimmten Verhältniß steht; denn die Salicylsäure kann auch nach Kolbe und Lautemann durch Einleiten von Kohlensäure in phenylsaures Natrium dargestellt werden:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}O}_{\text{Phenylsaures Natrium.}} + CO_2 = \underbrace{C_7H_5NaO_3}_{\text{Salicylsaures Natrium}}$$

Die Anthranilsäure kann als eine Phenylcarbaminsäure betrachtet werden: (CH_2HNO_2 Carbaminsäure — $CH_2(C_6H_5)NO_2$ Anthranilsäure). Wir haben bereits gesehen, daß man das Anilin als Phenylamin ansehen kann: $(C_6H_5)H_2N$.

Einwirkung von Chlor, Brom und Jod. — Die Halogene sind im trocknen Zustande auf das Indigblau ohne Einwirkung. Uebergießt man jedoch letzteres mit Wasser und läßt Chlor oder Brom darauf reagiren, so wirken dieselben oxydirend und verwandeln es in Isatin. Letzteres wird alsdann seinerseits verändert oder in gechlorte oder gebromte Substitutionsderivate übergeführt (Chlorisatin, Bichlorisatin, Bromisatin, Bibromisatin). Jod ist sowol im trocknen Zustande wie bei Gegenwart von Wasser ohne Einwirkung.

Sulfosäuren des Indigblau. — Konzentrirte Schwefelsäure von mindestens 66° B. reagirt auf das Indigblau und giebt Sulfoderivate oder gepaarte Schwefelsäuren. Je nach der Dauer der Berührung, der Temperatur der Mischung, der Stärke und der Menge der Säure (gewöhnliche Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure) erhält man entweder Sulfopurpursäure ($C_{16}H_{10}N_2O_2, SO_3$) oder Sulfindigsäure (C_8H_5NO, SO_3). Berzelius giebt an, daß noch eine dritte gepaarte Schwefelsäure existire, die Indigunterschwefelsäure, deren Zusammensetzung nicht bekannt ist.

Sulfopurpursäure, Sulfophönicinsäure, Phönicin, Indigopurpur.

$$\left.\begin{matrix}H\\C_8H_4NO\\SO_2\\C_8H_4NO\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Es ist das erste Produkt, welches sich bei der Einwirkung der

Schwefelsäure auf das Indigblau bildet. Läßt man die Berührung dieser beiden Körper längere Zeit fortdauern, so verwandelt sie sich in Sulfindigsäure, namentlich wenn man rauchende Schwefelsäure anwendet. Es ist übrigens unmöglich, die eine Säure vollständig frei von der andern darzustellen.

Entgegen den Angaben der meisten Chemiker (Berzelius, Gerhardt u. s. w.) sagt Köchlin[1]), daß man bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure $\left.\begin{matrix}2(\overset{II}{S}O_2)\\ H_2\end{matrix}\right\} O_3$ nur Sulfopurpursäure erhält, selbst wenn man kurze Zeit (einige Minuten) nach der Mischung Wasser hinzusetzt. Er giebt an, man solle zu diesem Zwecke die käufliche Schwefelsäure von 66° anwenden. Diese Säure giebt Indigopurpur, in welchen Verhältnissen sie auch angewendet wird; damit indessen die Umwandlung des Indigo vollständig ist, darf man höchstens $\frac{1}{20}$ Indigo nehmen und muß den fein pulverisirten Indigo so innig verreiben, daß eine homogene Masse entsteht. Von Zeit zu Zeit läßt man einen Tropfen der blauen Flüssigkeit in eine große Menge Wasser fallen. Löst sich derselbe vollständig mit violetter Farbe auf, so ist die Operation beendet und man muß sich beeilen, dieselbe aufzuhalten, indem man das Produkt in die vierzig- bis fünfzigfache Menge Wasser gießt, widrigenfalls sich der Purpur allmählich in Blau (Sulfindigsäure) verwandeln würde.

Man kann auch das Gemisch bis auf 40° erhitzen und unmittelbar in Wasser gießen. Läßt man diese Temperatur längere Zeit andauern, so erfolgt ebenfalls eine Umwandlung des Purpurs in Blau.

Die Sulfopurpursäure ist in sauren Flüssigkeiten wenig löslich und fällt deshalb in rothen Flecken aus, welche auf einem Filter gesammelt und mit Chorwasserstoffsäure haltigem Wasser ausgewaschen werden. Diese Reinigung ist indessen noch nicht hinreichend, da das Produkt stets noch mit einem Theile der blauen Verbindung gemischt ist, welche beim Färben der Wolle deutlich hervortritt. Taucht man letztere in ein so bereitetes Bad von Sulfopurpursäure, so nimmt sie eine dem Küpenblau ziemlich ähnliche Farbe wieder an. Wird die Faser hierauf sofort in einer alkalischen Lösung von kohlensaurem Natrium gewaschen, so wird die Farbe röthlichviolet oder purpurfarben, indem sie an dieses Bad einen blauen Farbstoff (Sulfindigsäure) abgiebt.

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXIV, pag. 331.

Die Reinigung kann auch durch Benutzung der ungleichen Löslichkeit der Kalium- und Natriumsalze dieser beiden Säuren ausgeführt werden, da das sulfopurpursaure Salz weit weniger löslich ist. Nach dem Neutralisiren kann man durch hinreichend lange fortgesetztes Auswaschen das ganze Blau fortschaffen; der angesäuerte Rückstand färbt dann Wolle purpurfarben, ohne daß die Faser vorher in einer Alkalilösung behandelt zu werden braucht.

Die wässrigen Lösungen der Sulfophönicinsäure sind blau; beim Neutralisiren mit einem essigsauren oder kohlensauren Alkali geben sie purpurfarbene flockige Niederschläge. Die Alkalisalze sind im trocknen Zustande roth, in Lösung blau; sie sind in Wasser wenig löslich (das Kaliumsalz erfordert 100 Th. Wasser). Eine selbst sehr verdünnte Lösung von Sulfophönicinsäure wird durch die Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Eisen-, Zinn- und Kupfersalze gefällt. Reduzirende Agentien, wie Zinnchlorür, Albumin u. s. w., entfärben die Lösungen dieser Säure, indeß nimmt die Flüssigkeit an der Luft wieder ihre ursprüngliche Farbe an; konzentrirte Schwefelsäure bildet mit der Sulfophönicinsäure eine blaue Lösung, welche allmählich in Sulfindigsäure übergeht; dagegen bildet die letztere Säure in Berührung mit Indigo wiederum Sulfopurpursäure. Durch länger fortgesetztes Kochen mit Wasser oder besser noch mit angesäuertem Wasser verwandelt sie sich theilweise in Blau, mit heißem alkalihaltigen Wasser in Blaugrün; sie widersteht in der Kälte der Einwirkung der Alkalien, während die Sulfindigsäure in Gelb übergeht.

Sulfindigsäure:

$$C_8H_5NO,\ SO_3 = \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{S}O_2 \\ C_8\overset{\shortparallel}{H}_4NO \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Sie tritt als Endprodukt bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Indigblau auf. Es ist deshalb leicht, sie konstant zu erhalten, wenn man 15 bis 20 Th. von 66° B. anwendet und die Einwirkung, welche man noch durch eine geringe Temperaturerhöhung begünstigen kann, lange genug währen läßt, oder auch, indem man 6 bis 8 Th. Nordhäuser Schwefelsäure verwendet.

Die blaue oder purpurfarbene Flüssigkeit, je nachdem man gewöhnliche oder rauchende Schwefelsäure anwendet, wird in das 30 bis 40fache Volumen Wasser gegossen; die etwa darin noch enthaltene Sulfophönicinsäure fällt in rothen Flecken nieder, und die abfiltrirte

sehr intensiv dunkelblaue Flüssigkeit enthält die Sulfindigsäure und eine gewisse Menge von Indigunterschwefelsäure.

Berzelius bewirkt ihre Scheidung, indem er die Lösung mit Wollenzeug in gelinder Wärme digerirt; die Sulfindigsäure und die Indigunterschwefelsäure setzen sich auf dem Zeuge ab, welches nach dem Auswaschen mit Wasser mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Ammonium einige Zeit gelinde erwärmt wird, wodurch die beiden Säuren aufgelöst werden. Die Lösung wird in einem Wasserbade bei 50° zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol von 0,83 ausgelaugt, um das indigunterschwefelsaure Ammonium zu entfernen.

Der unlösliche Rückstand wird in Wasser aufgelöst und mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Wasser suspendirt und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Man filtrirt vom Schwefelblei ab und erhält eine farblose Flüssigkeit, welche sich an der Luft oxydirt und eine blaue Farbe annimmt. Durch Verdunsten bei 50° erhält man die Sulfindigsäure als eine blaue amorphe Masse, die an der Luft feucht wird, sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst, sauer und adstringirend schmeckt und eigenthümlich angenehm riecht. Beim Erhitzen zersetzt sie sich.

Die indigblauschwefelsauren Salze sind in Lösung blau, im trocknen Zustande bilden sie amorphe dunkelbraune Massen mit kupferfarbenem Reflex. Man kann sie durch direkte Vereinigung oder durch Einwirkung der Säure auf das kohlensaure oder essigsaure Salz darstellen. Die wenig oder gar nicht löslichen sulfindigsauren Salze kann man auch durch doppelte Zersetzung erhalten. Die Alkaliverbindungen sind sehr wenig löslich in Wasser, worin ein neutrales Salz enthalten (schwefelsaures Kalium oder Natrium, Chlorkalium oder Chlornatrium), und werden in Gestalt blauer Flocken niedergeschlagen, wenn man eines dieser Salze ihren Auflösungen hinzufügt (siehe Indigocarmin).

Indigblauschwefelsaures Kalium, in 140 Th. kaltem löslich Wasser.
" Natrium, etwas löslicher.
" Barium, sehr wenig löslich in der Kälte, leichter in der Wärme.
" Calcium }
" Magnesium } leicht löslich.
" Aluminium }
" Blei, unlöslich.

Saure reduzirende Agentien (Mischung von Zink mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, Zinnsalz, Jodwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure, Zink mit schwefliger Säure u. s. w.) entfärben die Lösungen der Sulfindigsäure; alkalische Reduktionsmittel reduziren die Lösungen der indigblauschwefelsauren Salze mit großer Leichtigkeit. Die farblose Flüssigkeit nimmt an der Luft ihre blaue Farbe wieder an.

Indigunterschwefelsäure (Hyposulfindigsäure). — Man bereitet sie durch Fällen der alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes mit Bleizucker und Zersetzen des dadurch entstandenen Niederschlages mit Schwefelwasserstoff. Sie hat große Aehnlichkeit mit der Sulfindigsäure und unterscheidet sich in der That nur durch die Löslichkeit der Alkalisalze in Alkohol von 0,83. In der Praxis ist sie übrigens nur von untergeordneter Wichtigkeit.

Berzelius und Gros-Renaud haben die Veränderungen untersucht, welche die Sulfosäuren des Indigo durch Alkalien und alkalische Erden erleiden. Die erhaltenen Resultate beweisen, daß diese Produkte fähig sind, rothe, gelbe, grüne und violette Verbindungen zu liefern, welche Wolle ohne Mordant färben und deren genauere Untersuchung jedenfalls eine interessante und sehr lohnende Arbeit sein würde.

Die beobachteten Resultate sind folgende:

Verdampft man das indigunterschwefelsaure Barium auf dem Wasserbade, so wird es grün. Der Rückstand, welcher in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich ist, giebt mit basisch essigsaurem Blei einen graugrünen Niederschlag, aus welchem sich durch Schwefelwasserstoff eine Säure ausscheiden läßt, deren Lösungen im reflektirten Licht grün, im durchgehenden roth sind (Sulfoviridinsäure).

Erhitzt man das indigblauschwefelsaure Kalium in einem verschlossenen Gefäße mit 30 Th. Kalkwasser, so erhält man eine purpurfarbene Flüssigkeit. Fällt man den überschüssigen Kalk durch einen Strom Kohlensäure, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, wäscht mit Alkohol und laugt mit Wasser aus, so erhält man eine schöne dunkelpurpurfarbene Lösung, welche mit essigsaurem Blei einen rothbraunen Niederschlag giebt. Wird letzterer in Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis eine purpurfarbene Flüssigkeit, welche nach dem Verdampfen eine braune amorphe Masse hinterläßt (Sulfopurpursäure).

Behandelt man indigblauschwefelsaures Kalium mit Kalkwasser bei Luftzutritt, so wird die Flüssigkeit zuerst roth, dann gelb. Sättigt

man in dem Augenblick, wo die Flüssigkeit roth ist, den Kalk mit Kohlensäure, filtrirt ab und verdampft zur Trockne, so erhält man einen braunen Rückstand, aus welchem Alkohol von 0,83 eine gelbe Verbindung auszieht. Die Lösung giebt auf Zusatz von essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag, welcher sich mit Schwefelwasserstoff in Schwefelblei und eine gelbe Säure, die Sulfoflavinsäure, zerlegen läßt, die durch Verdampfen ihrer Lösungen krystallisirt erhalten werden kann.

Der durch Alkohol von der Sulfoflavinsäure befreite Rückstand löst sich mit rother Farbe in Wasser auf und kann nicht durch neutrales, wol aber durch basisch essigsaures Blei gefällt werden. Durch Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoffgas erhält man eine rothe Säure, die Sulforufinsäure, welche in absolutem Alkohol unlöslich ist, und eine röthlich gelbe, in diesem Lösungsmittel lösliche Säure, die Sulfofulvinsäure; beide sind amorph und in Wasser löslich.

Gros-Renaud[1]) hat analoge Beobachtungen gemacht. Indigocarmin (käufliches indigblauschwefelsaures Natrium) giebt in Wasser angerührt und mit kaustischer Natronlauge 30° B. versetzt, eine gelbe Flüssigkeit und einen schwarzen Rückstand, welcher mit blauer Farbe in reinem Wasser löslich ist.

Die gelbe Flüssigkeit verändert sich immer mehr, je länger sie aufbewahrt wird.

Uebersättigt man sie einige Stunden nach der Darstellung durch einen Ueberschuß von Schwefelsäure von 66°, so nimmt die Flüssigkeit eine beständige blaue Farbe an. Setzt man die Schwefelsäure erst nach 24 Stunden hinzu, so nimmt die Flüssigkeit zuerst eine grüne, dann eine röthlich grüne und schließlich eine violette Farbe an.

Nach Verlauf von 48 Stunden verändert die gelbe Lösung beim starken Ansäuern schnell mehrmals ihre Farbe und wird schließlich sehr intensiv roth. Sättigt man die rothe Flüssigkeit unvollkommen mit kohlensaurem Natrium, so färbt sie nicht mordancirte Wolle direkt; die Farben richten sich nach der Konzentration des Bades, der Dauer des Eintauchens und der Temperatur und sind rosenroth bis dunkel amaranthfarbig.

Die durch nur 24stündige Mazeration erhaltene violette Lösung färbt Wolle violet.

Die rothe Substanz unterscheidet sich wesentlich von der Sulfo-

---

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXIV, pag. 343. Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXXIX, pag. 288.

phönicinsäure oder Sulfopurpursäure. Sie ist weit löslicher in Wasser, wird durch Zusatz einer kleinen Menge von Natriumhydroxyd unmittelbar gelb, geht durch Neutralisation mit Schwefelsäure wieder ins Amaranthfarbene über und wird durch neutrales essigsaures Blei nicht gefällt. Behandelt man Wolle, welche mit dieser Substanz amaranthroth gefärbt ist, mit konzentrirter Schwefelsäure, so löst sich der Farbstoff wieder auf, während die Sulfopurpursäure auf Wolle befestigt unter gleichen Umständen eine blaue Flüssigkeit giebt. Schließlich erfordert sie keine Behandlung mit Alkalien, um rothe und amaranthrothe Töne zu erzeugen.

Läßt man Natriumhydroxyd drei Tage lang auf ein Gemisch von Sulfindigsäure und Sulfophönicinsäure einwirken, so erhält man durch Sättigen mit Schwefelsäure von 66° B. eine rothe Flüssigkeit und einen braungelben Niederschlag. Wäscht man letzteren mehrmals aus, indem man die verschiedenen Waschwasser besonders auffängt, so erhält man Flüssigkeiten, welche beim Färben hellgelbe und dunkelgelbe Nüancen hervorbringen, je nachdem das Auswaschen längere oder kürzere Zeit gedauert hat.

Alle Anstrengungen, aus den Sulfoderivaten des Indigblau wieder reines Indigblau darzustellen, sind bis jetzt gescheitert.

Einwirkung von Chlorbenzoyl. — Erhitzt man Indigblau mit Chlorbenzoyl auf 180°, so verwandelt es sich unter Freiwerden von Chlorwasserstoffsäure in eine braune Substanz, welche bei 108° schmilzt, in Alkohol und Aether löslich ist und die Zusammensetzung des Benzoylindigblau hat: [1])

$$C_8H_4(C_7H_5O)NO$$

Isatin. — Das Isatin ist auch eine gefärbte Substanz, doch kann es nicht mehr zu den nutzbaren Farbstoffen gerechnet werden. Es ist ein Derivat des Indigblau und bildet sich auch bei mehreren Gelegenheiten in der Praxis (Enlevagen auf küpenblauem Grund durch verschiedene Oxydationsmittel).

Im Allgemeinen entsteht das Isatin bei der Einwirkung oxydirender Substanzen auf Indigo, wie Chlor und Wasser, verdünnte Salpetersäure, Chromsäure, Ferridcyankalium und Alkalien u. s. w.

Die vortheilhaftesten Darstellungsweisen sind folgende: Man rührt 1 Kilogramm Indigo in einer geräumigen Porzellanschale mit

[1]) Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. LVI, pag. 1050, (Schwartz und Schützenberger).

Wasser zu einem dünnen Brei an und setzt nach und nach unter gelindem Erhitzen 600 bis 700 Gramm gewöhnlicher käuflicher Salpetersäure hinzu, wobei das jedesmalige Aufbrausen abgewartet wird. Nach dem Verschwinden der blauen Farbe wird viel Wasser hinzugesetzt, zum Kochen erhitzt und heiß filtrirt, wonach sich das Isatin beim Erkalten in braunen unreinen Krusten absetzt.

Um das Rohprodukt von der anhaftenden halbflüssigen harzartigen Substanz zu befreien, löst man den Absatz in Natronlauge auf und setzt vorsichtig so lange Chlorwasserstoffsäure hinzu, als noch ein brauner Niederschlag entsteht und bis eine abfiltrirte Probe rein gelb erscheint. Man filtrirt alsdann sofort die ganze Flüssigkeit ab und setzt zu dem orangegelben Filtrat noch mehr Chlorwasserstoffsäure hinzu, wodurch sich das Isatin vollständig rein in schön orangerothen Krystallen ausscheidet.

Knop[1]) giebt an, daß der Erfolg bei der Isatinbereitung wesentlich von der beim Anreiben verwendeten Wassermenge und von der Art und Weise abhängt, wie die Salpetersäure hinzugesetzt wird. Nach seiner Vorschrift erhitzt man 500 Gramm sehr fein zerriebenen Indigo mit 1,5 Liter Wasser in einer mindestens achtmal so großen Porzellanschale zum Kochen, entfernt vom Feuer und setzt 320 Gramm käufliche rohe Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. zu, wenn der Indigo durch die Vitriolküpe 45 Prozent, 350 Gramm Salpetersäure, wenn er 50 Prozent Indigblau ergab; das Hinzufügen kann ohne große Vorsichtsmaßregeln und in so kurzen Zwischenräumen ausgeführt werden, wie es die aufsteigende Masse nur erlaubt. Gegen das Ende der Operation wird weit mehr schon gebildetes Isatin zerstört, als der letzte Rest des Indigos noch getroffen und oxydirt; sollte noch etwas Indigo der Einwirkung entgangen sein, so kann man die Masse nach dem ersten Auskochen mit Wasser nochmals mit etwas Salpetersäure behandeln.

Die Reinigung des rohen Isatins erfolgt, wie oben angegeben.

Das Isatin ist geruchlos, schmeckt bitter, löst sich wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer nadelförmigen Masse.

Seine Zusammensetzung läßt sich durch die folgende Formel ausdrücken:

$$\underbrace{2\,(C_8\,H_5\,NO_2)}_{\text{Isatin}} \;=\; \underbrace{C_{16}\,H_{10}\,N_2\,O_2}_{\text{Indigblau.}} + O_2$$

[1]) Journal für prakt. Chemie, Bd. XCVII, pag. 86, s. a. Bd. XCV (Gericke).

In der Kälte wird es durch Wasserstoff im status nascens in einen weißen, sehr wenig löslichen Körper, das Isatyd, verwandelt, welches zu ihm in demselben Verhältniß steht, wie das Indigweiß zum Indigblau.

$$\underbrace{2(C_8H_5NO_2)}_{\text{Isatin}} + H_2 = \underbrace{C_{16}H_{12}N_2O_4}_{\text{Isatyd.}}$$

Erhitzt man Isatin und Isatyd in einem verschlossenen Gefäße auf 130° mit Jodwasserstoffsäure oder mit Wasser und Phosphorbijodid, so verwandeln sie sich in ein Gemenge von mehreren unlöslichen Produkten. Diese sind: 1) das Isatopurpurin, ein rother, in Alkohol und Aether löslicher Körper; 2) das Isatoflavin, ein gelber, in Aether unlöslicher, in Alkohol löslicher Körper; 3) ein dunkelgrüner Körper, welcher in Alkohol und Aether unlöslich ist.

Diese Produkte entstehen aus dem Isatin durch Abspaltung von Sauerstoff, und können als Polymere des Indigblau mit mehr oder weniger überschüssigem Sauerstoff angesehen werden.

Es wurde versucht, durch diese Reaktion auf Kosten des Isatins Indigblau wiederherzustellen; doch auch dieser Versuch ist vollkommen gescheitert.

Kalte Kalilauge löst das Isatin mit braunrother Farbe, die sich beim Kochen unter Bildung von Isatinsäure in Gelb verwandelt:

$$C_8H_5NO_2 + H_2O = \underbrace{C_8H_7NO_3}_{\text{Isatinsäure.}}$$

Leitet man Chlor zu Isatin, welches in Wasser vertheilt ist, so erhält man Chlorisatin $C_8H_4ClNO_2$ und Bichlorisatin $C_8H_3Cl_2NO_2$. Mit Brom erhält man das analoge Bromisatin und Bibromisatin.

Isatin vereinigt sich mit Ammoniak unter Wasseraustritt und liefert mehrere Derivate nach folgenden Gleichungen:

Imesatin	$C_8H_6N_2O$	=	$C_8H_5NO_2$ +	NH_3 —	H_2O
Imasatin	$C_{16}H_{11}N_3O_3$	=	$2C_8H_5NO_2$ +	NH_3 —	H_2O
Isamsäure	$C_{16}H_{13}N_3O_4$	=	$2C_8H_5NO_2$ +	NH_3	
Isamid	$C_{16}H_{14}N_4O_3$	=	$2C_8H_5NO_2$ +	$2NH_3$ —	H_2O
Isatimid	$C_{24}H_{17}N_3O_4$	=	$3C_8H_5NO_2$ +	$2NH_3$ —	$2H_2O$

Bei Anwesenheit von Kaliumhydroxyd oder Ammoniak vereinigt

sich die schweflige Säure mit dem Isatin und bildet eigenthümliche Verbindungen, die sogenannten isatinschwefligsauren Salze:

$$C_8H_6MNO_3, SO_2 = \left.\begin{matrix}\overset{II}{S}O_2 \\ (C_8H_6NO_2)M\end{matrix}\right\} O_2$$

Isatyd und Schwefelwasserstoff vereinigen sich zu folgenden Verbindungen:

1) Sulfisatyd, ein weißer krystallinischer Niederschlag, welcher in Wasser nicht, in Alkohol und Aether wenig löslich ist und nach der Formel $C_{16}H_{12}N_2O_3S$ zusammengesetzt ist.

2) Bisulfisatyd, ein gelbgraues, geschmackloses Pulver, das nicht in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether löslich ist, aus diesen Lösungen aber nicht krystallisirt; die Formel dieser Verbindung ist $C_{16}H_{12}N_2O_2S_2$.

Vergleicht man diese Formeln mit der des Isatyds, so sieht man, daß auch bei dem Isatyd, wie bei so vielen andern Verbindungen, der Schwefel einen Theil Sauerstoff zu ersetzen im Stande ist. Laurent hat durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf das Isatyd noch einen dem Isatopurpurin ziemlich nahe stehenden, aber nicht mit ihm identischen rothen Körper erhalten, das Indin $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Alkoholische Kalilauge verwandelt das Indin, das Isatyd und die Sulfisatide in Hydrindin $C_{32}H_{22}N_4O_4$, einen weißen oder hellgelben, in kleinen Nadeln krystallisirenden Körper, und in Flavindin, welches kleine hellgelbe, sternförmig vereinigte Nadeln bildet.

Die auf diese Weise von Laurent erhaltenen Produkte nähern sich in vieler Hinsicht den von Schützenberger neuerdings durch Reduktion des Isatins mit Jodwasserstoffsäure dargestellten Verbindungen. Schlieper hat die Sulfisatinsäure durch Oxydation der Sulfindigsäure dargestellt und gezeigt, daß im Allgemeinen den Schwefelsäurederivaten des Indigblau entsprechende Verbindungen beim Isatin existiren.

Wir können die Betrachtungen über das chemische Verhalten des Indigblau und des Isatins nicht schließen, ohne vorher noch eine der bedeutendsten Arbeiten von Baeyer und Knop [1]) angeführt zu haben.

Baeyer ist es gelungen, zu der Muttersubstanz des Indigblau, dem sogenannten Indol (C_8H_7N) zu gelangen. Durch Reduktion

---

[1]) Baeyer und Knop, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXL, pag. 1 und 295.

des Isatins erhält man zwei neue Körper von der Zusammensetzung $C_8H_7NO_2$ und C_8H_7NO. Diese beiden Körper stehen zu der Isatinsäure (C_8HNO_3) in sehr einfachem Verhältniß und können wie die letztere als HO-Substitutionsprodukte des Indols angesehen werden:

$C_8H_7NO_3$	$C_8H_4N(HO)_3$	Trioxindol (Isatinsäure)
$C_8H_7NO_2$	$C_8H_5N(HO)_2$	Dioxindol (Hydrindinsäure)
C_8H_7NO	$C_8H_6N(HO)$	Oxindol
C_8H_7N	C_8H_7N	Indol.

Gegen Chlor und Brom verhalten sich die Indolverbindungen wie das Isatin und geben Substitutionsprodukte; mit salpetriger Säure entstehen Nitrosoderivate.

Das Dioxindol läßt sich aus dem Trioxindol durch Reduktion mit 5prozentigem Natriumamalgam leicht darstellen. Das Natriumsalz der Hydrindinsäure wird mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, mit Chlorbarium gefällt und das entstehende Bariumsalz durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren vollkommen rein und von blendend weißer Farbe erhalten, sie sind luftbeständig, in Alkohol, Wasser und einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich, schmelzen bei 180° unter Zersetzung zu einer violetten Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt und schwer, aber vollkommen in Wasser löslich ist.

Die anfangs klare, hellgelbe, wässrige Lösung oxydirt sich sehr bald an der Luft zu einer dunkelrothen, immer dunkler werdenden Masse; diese wird beim Erhitzen sehr bald tief roth, und nach dem Abdampfen findet man im Rückstande Isatin und Kondensationsprodukte.

Konzentrirte Schwefelsäure löst das Dioxindol ebenfalls und färbt sich damit violet; auf Zusatz von Wasser fallen weiße Flocken von der Zusammensetzung $C_8H_7NO_2$, SH_2O_4, H_2O.

Oxindol. — Das Dioxindol wird in alkalischer Lösung nicht weiter reduzirt; in saurer dagegen wird es von Zinn und Chlorwasserstoffsäure oder besser durch Natriumamalgam in Oxindol übergeführt. Man muß bei der Operation Sorge tragen, daß die Lösung immer sauer bleibt, weil die Flüssigkeit sonst roth wird und sich ein Harz absetzt. Das Ende der Reaktion läßt sich daran erkennen, daß die Farbe auch dann noch hellgelb bleibt, wenn die Flüssigkeit alkalisch geworden; man neutralisirt hierauf die Flüssigkeit mit Soda, dampft ein, bis sich Oeltropfen an der Oberfläche zeigen, und läßt 24 Stunden stehen. Das Oxindol scheidet sich alsdann in Krystallen ab, welche man durch

Umkrystallisiren aus Wasser in weißen, das Licht stark brechenden Nadeln vollkommen rein erhält. Die Krystalle schmelzen bei 120° zu einer Flüssigkeit, die bei 110° wieder erstarrt; sie lösen sich in Alkohol und Aether und krystallisiren aus der Lösung in Nadeln.

Nitrosooxindol erhält man durch Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung von Oxindol in feinen goldgelben Nadeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind. Die Formel dieser Verbindung ist $C_8 H_6 (NO) NO$. Reduzirt man dasselbe durch Erwärmen mit Eisenvitriol und nicht zu vieler Kalilauge, so erhält man einen Farbstoff von metallisch grüner Farbe, der eine Fuchsin ähnliche Lösung giebt. — Ueber die Natur dieses Farbstoffs ist nichts Näheres angegeben.

Indol. — Durch Erhitzen mit Zinkstaub kann man dem Oxindol, welches der Phenylsäure entspricht, das letzte Atom Sauerstoff entziehen und so das Indol darstellen, die Muttersubstanz des Indigblau. Es ist der Ausgangspunkt für die ganze Indigogruppe, und wir erhalten folgende Reihe:

$N C_8 H_7$	Indol
$N C_8 H_6 (HO)$	Oxindol
$N C_8 H_5 (HO)_2$ . . .	Dioxindol
$N C_8 H_4 (HO)_3$ . . .	Trioxindol
$N C_8 H_4 \overset{II}{O} (HO)$ . . .	Isatin
$N C_8 H_5 \overset{II}{O}$	Indigblau.

In seinen Eigenschaften steht das Indol dem Naphtylamin nahe; es riecht gerade so unangenehm, destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt und verdichtet sich zu einem krystallinisch erstarrenden Oele.

In einer weiteren Arbeit hat Baeyer [1]) gezeigt, daß sich das Indol direkt aus dem Indigblau darstellen läßt. Bei der Behandlung desselben mit Zinn und Salzsäure bildet sich eine Verbindung von Indigweiß mit Zinnoxydul als ein grünes Pulver, bei längerem Erhitzen geht die grüne Farbe aber in eine rein gelbe über, indem sich die Zinnverbindung eines weiter reduzirten Indigblaus bildet. Die höhere Reduktionsstufe des Indigo läßt sich nicht isoliren; sie verwandelt sich an der Luft sofort wieder in einen rothen Körper, welcher in Alkohol löslich ist, und aus welchem sich auf keine Weise das Indig-

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. 1868. Erster Jahrgang, pag. 17.

blau regeneriren läßt. Rührt man die gelbe Zinnverbindung mit wenig Wasser und Zinkstaub zu einem Teig an, so bildet sich unter Erwärmen eine grüne pulverige Masse, indem aus der Zinnverbindung vermuthlich die Zinkverbindung entsteht. Diese Masse liefert beim Erhitzen Indol in reichlicher Menge. Hierdurch ist bewiesen, daß das Indol auch die Muttersubstanz des Indigblau ist, und daß dieses durch Eintritt von Sauerstoff in das Indol entsteht. Bei der Bildung von Indigweiß addirt sich nur ein Wasserstoffatom zu $C_8 H_5 N O$; es muß daher die Formel des Blau verdoppelt werden, wofür auch die amorphe Beschaffenheit desselben spricht. Die Formel für das Indigblau wird also folgende:

$$\left.\begin{matrix} C_8 H_4 C_2 H N \\ C_6 H_4 C_2 H N \end{matrix}\right\} O O$$

Bei der Reduktion zu Indigweiß wird ein Sauerstoffatom ausgelöst und die Substanz

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_4 C_2 H N O H \\ C_6 H_4 C_2 H N H \end{matrix}\right\} O$$

gebildet, aus welcher bei fernerer Reduktion durch Verlust des zweiten Atoms Sauerstoff zwei Moleküle der Verbindung $C_6 H_4 (C_2 N H_2 , OH)$ entstehen.

Bei der kalten Indigküpe erlitt man bisher nach Ullgren's analytischen Versuchen einen Farbstoffverlust von 13 Prozent, welcher bei der Gährungsküpe noch beträchtlicher werden kann. Die naheliegende Vermuthung, daß dieser Verlust durch eine zu weit gehende Reduktion veranlaßt wird, hat durch die Bildung der gelben Zinnverbindung und durch den Umstand, daß die soweit reduzirte Substanz nicht wieder Indigblau liefert, ihre Bestätigung gefunden. Bei dem Gährungsprozesse, durch welchen der Indigo aus der Pflanze gewonnen wird, scheint auch ein Theil des Indigo zu weit reduzirt zu werden; das in dem käuflichen Farbstoffe in großer Menge enthaltene Indigroth hat nämlich die größte Aehnlichkeit mit dem Oxydationsprodukt der Substanz in der gelben Zinnverbindung.

Bei der Zersetzung des Eiweißes mit Kaliumhydroxyd und bei der Verdauung des Eiweißes haben Bopp und Kühne Indol oder wenigstens sehr ähnliche Substanzen enthalten. Da außerdem Indigo bisweilen im Harne auftritt, so ist es wahrscheinlich, daß die Indolgruppe im Eiweiße enthalten ist und je nach der Art des Ferments entweder als Indol oder als Indigo abgeschieden wird. Sollte die Bildung des Farbstoffs aus der Indigopflanze vielleicht auch nur der

Wirkung eines besonderen Indigferments auf das Eiweiß derselben zuzuschreiben sein?

Naturgeschichtliches und Darstellungsweise des Indigo. — Der Indigo, dieses vortreffliche blaue Färbematerial, war schon den Alten bekannt; sie erhielten ihn aus Indien, daher der Name Indicum (pigmentum), und verwendeten ihn zum Malen. Zum Färben ist er erst später angewendet worden.

Die Pflanzen, welche Indigoblau in mehr oder weniger reichem Maße enthalten, sind über die ganze Erde verbreitet; sie gehören aber nicht alle zu ein und derselben Familie. In keiner ist der Farbstoff schon fertig gebildet enthalten, sondern er bildet sich erst auf Kosten einer eigenthümlichen farblosen Verbindung und unter dem Einfluß einer Art Gährung.

Indigopflanzen. — Die wichtigsten gehören zur Familie der Leguminosen und zur Gattung Indigofera. Die am meisten kultivirten und geschätzten Arten sind: Indigofera tinctoria, Indigofera disperma, Indigofera Anil und Indigofera argentea. — Zu den weniger häufig verwendeten gehören: Indigofera pseudotinctoria, hirsuta, sericea, cytisoïdes, angustifolia, trifoliata, glabra, glauca u. s. w.

Gemeinsame botanische Merkmale: Kelch einblättrig, weit und fünffach eingekerbt, Fahne (oberes Blumenblatt) abgerundet und zurückgekrümmt, Kiel auf beiden Seiten mit einem pfriemförmigen Sporn; ein Staubgefäß ist frei; Stiel kahl und fadenförmig; Hülse schmal, enthält viele ovale Samenkerne. — Stengel krautartig oder holzig, von der Basis an ästig. Die Blätter sind einfach oder gefiedert, die Blumen besitzen eine weiße, blaue oder rothe Farbe, sind klein und zu Trauben vereinigt, welche in den Blattachseln stehen.


Fig. 8.

Indigofera tinctoria, Färberindig. — Die Pflanze erreicht eine Höhe von 1 bis 1½ Meter; wenn sie nicht beschnitten wird, trifft man sie oft mannshoch an. Der Stengel ist einfach, halbholzig, kahl, ungefähr fingerdick, am oberen Ende in viele aufrechtstehende Zweige getheilt, an welchen die unpaarig gefiederten Blätter sitzen; Fiederblättchen eiförmig, gegenständig, bläulich angelaufen. Die Blumen sind gelb oder rothbunt und wachsen in Trauben, die kürzer sind als die Blätter, in deren Winkeln sie stehen; Hülsen sichelförmig gekrümmt, mit kurzen silber-

grauen Härchen bedeckt. Der Same ist dunkelgrün oder schwärzlich und ungefähr so groß wie ein Pfefferkorn. — Die Wurzel entwickelt sich schnell und breitet sich weithin aus. — Die Pflanze verbreitet am Abend einen ziemlich starken Geruch. Die Blätter besitzen einen unangenehmen Geschmack und faulen leicht.

Die Pflanze ist im Königreich Kamboja oder Guzerat einheimisch, wird aber auch im Hindostan, China, Java, Madasgar und im Allgemeinen in Ostindien angebaut; die Spanier brachten sie nach Westindien und Südamerika. Sie läßt sich übrigens auch in allen warmen Ländern akklimatisiren.

Die Indigofera argentea oder die ägyptische Indigopflanze, auch Bastardindigopflanze genannt, hat nur ein- oder zweipaarige, mit einem silberfarbigen Filze bedeckte Blätter, die Samenschoten enthalten zwei bis vier abgeplattete Samenkerne. Man hält diese Pflanze, welche in Aegypten, Arabien, Ostindien wächst und in Amerika einheimisch ist, für reichhaltiger an Pigment als die Indigofera tinctoria.

Wir wollen hier keine eingehendere Beschreibung der anderen Pflanzenarten geben, welche sich alle mehr oder weniger den beiden vorhergehenden nähern und im Allgemeinen von untergeordneter Wichtigkeit sind. Die angegebenen allgemeinen Merkmale der Gattung Indigofera sind auch für sie ausreichend.

In Indien geschieht der Anbau der Indigopflanze durch Aussaat in einem guten, aber nicht zu fetten, thonigen, wohl durchgearbeiteten Boden. Man sät im Frühjahr oder im Herbst, je nach der Pflanzengattung; manche treiben langsamer und müssen deshalb länger in der Erde verweilen. Die Beschaffenheit des Bodens und die Lage der Felder im Verhältniß zu den Flüssen sind auch auf die Zeit der Aussaat von Einfluß. In niedriger gelegenen Landstrichen, welche den Ueberschwemmungen ausgesetzt sind, muß der Indigo beim Eintritt der letzteren geschnitten werden können, weil sie die ganze Ernte in kurzer Zeit vernichten würden; die Zeit der Ernte muß sich also nach der Höhe des Bodens und der Gefahr der Ueberschwemmung richten. Die am höchsten gelegenen Stellen werden mehrere Wochen später als die tiefliegenden angesät.

In China und Japan erfordern die Pflanzen im Allgemeinen ein warmes Klima, einen mehr festen wie feuchten Boden, der ganz von Unkraut gereinigt werden muß. Man entfernt die Blüthenknospen vor ihrer Entwicklung, wodurch das Wachsthum der Blätter und

folglich auch der Ertrag an Indigo vermehrt wird, da sich der Farbstoff hauptsächlich in den Blättern findet.

In manchen Gegenden pflückt man die blaugrün gewordenen Blätter ab, sehr häufig jedoch schneidet man die ganze Pflanze im Juni oder Juli, wenn sie zu blühen anfängt, mit sichelförmigen Messern ab. Der zurückbleibende Theil treibt ziemlich schnell wieder, und nach zwei Monaten kann man einen zweiten, einen dritten, ja sogar einen vierten Schnitt machen; indeß ist bei diesen die Ausbeute an Indigo bedeutend geringer.

Die einmal abgeschnittene Pflanze, Nil genannt, wird in Bündel gebunden und noch an demselben Abend verarbeitet; jedes Bündel enthält den Ertrag von so viel Land, als man mit einer Kette von 2,75 Meter Länge umspannen kann. Der Werth des Rohmaterials ist je nach der Beschaffenheit des Bodens verschieden. Der eine Boden bringt Pflanzen hervor, welche viel Stengel und wenig Blätter haben; der andere hingegen treibt Pflanzen, die wenig Stengel, aber viel Blätter haben. Die Ausbeute an Farbstoff hängt im Allgemeinen von der Quantität der Blätter ab; doch sind auch manche andere Umstände von Einfluß, namentlich die Bodenbeschaffenheit, die klimatischen und Witterungsverhältnisse. Fällt viel Regen, so wächst die Pflanze schneller, enthält aber weniger Indigo, während der Gehalt an letzterem durch vielen Sonnenschein vermehrt wird.

Die indischen Indigofabriken werden Faktoreien oder Indigoterien genannt.

A. Köchlin-Schwarz[1]) hat interessante Angaben über die Indigodarstellung in Nieder-Bengalen gemacht.

In diesem Lande, welches einen trefflichen Indigo liefert, enthält die Faktorei außer den Filtern und Pressen einen Kessel, eine Trockenstube und Wasserbehälter in zwei übereinanderstehenden Reihen, jede von 15 bis 20 Kufen. Diese Kufen sind aus Mauerwerk aufgeführt und mit einer starken Lage von Stuck bedeckt, welcher sorgfältig dargestellt und sehr fest ist; sie sind viereckig, von 6 bis 6,5 Meter Seitenfläche auf 90 Centimeter bis 1 Meter Tiefe; die letzteren befinden sich ungefähr 90 Centimeter oberhalb des vorhergehenden. In dieser obenliegenden Reihe — den Gährungskufen — läßt man die Pflanzen gähren. Ist diese Operation beendet, so öffnet man einen Hahn, und die Flüssigkeit fließt in die untere Kufe — die Schlagkufe — ab.

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXVIII, pag. 307. — Wagner's Handbuch der Technologie, Bd. IV, pag. 442.

Das Gangeswasser, welches verhältnißmäßig sehr rein und deshalb zur Arbeit sehr geeignet ist, gelangt durch einen Wasserfang in die Sammelbassins, worin es sich klärt, und kommt von da durch einen gemeinsamen Kanal in die Kufen der oberen Reihe.

Die am Morgen abgeschnittene und in Bündel gebundene Pflanze wird im Laufe des Nachmittags in die Faktoreien gebracht; am Abend werden die Kufen beschickt. Jede Kufe faßt 100 Bündel, welche auf und neben einander geschichtet sind und durch Holzquerbalken mit Hilfe großer Keile zusammengepreßt werden. Es ist nöthig, daß die Pflanzen sehr dicht liegen, weil die Gährung sonst einen schlechten Verlauf nehmen würde. Bei sinkender Nacht öffnet man die Schütze, so daß das Wasser in die Kufen hineinfließen und die Pflanzen vollständig bedecken kann.

Je nach der Temperatur dauert die Gährung kürzere oder längere Zeit; im allgemeinen 9 bis 14 Tage. Den Gang der Operation beurtheilt man, indem man etwas Flüssigkeit in die untere Kufe abzieht: ist sie in dem Augenblick, wo man sie abläßt, hellstrohgelb, so ist die Ausbeute geringer; aber man erhält dann ein reineres Produkt, als wenn sie dunkelgelb ist.

Wenn die Flüssigkeit in die Schlagkufe abgezapft wird, ist sie mehr oder weniger dunkelgelb gefärbt. Man läßt sie einige Augenblicke lang absetzen und schickt nun 12 nackte Arbeiter, welche mit langen Bambusrohrstöcken oder hölzernen Schaufeln versehen sind, in die Kufe, worin sie das Wasser so lange schlagen müssen, als es noch warm ist. Während dieser Zeit entleeren Weiber die Gährungskufen und beschicken sie, nachdem sie dieselben sorgfältig gereinigt, für eine folgende Operation; jede Kufe erfordert 17 Arbeiter (12 Männer und 5 Frauen). Das Schlagen der Flüssigkeit in der Schlagkufe wird zwei bis drei Stunden fortgesetzt, die Flüssigkeit nimmt nach und nach eine blaßgrüne Farbe an, und der Indigo ist in Gestalt kleiner Flocken suspendirt. Man läßt eine halbe Stunde lang absetzen. In die Schlagkufe ist vorn ein Pfosten eingesetzt, in welchem sich verschieden hoch drei bis vier Zoll weite Löcher befinden, die während der Arbeit mit Pflöcken geschlossen sind; man öffnet zuerst den obersten Pflock 18 Zoll unter dem Rand und läßt das Wasser abfließen, darauf den folgenden u. s. w. Ist das Wasser abgelaufen, so steigt ein Arbeiter in die Kufe, kratzt den ganzen Bodensatz in eine Ecke und schöpft ihn in eine Rinne, durch welche er in eine gemauerte Zisterne (Fecula-våt) gelangt. Mit einer Handpumpe wird darauf der Brei in den Kessel gepumpt und einige Augenblicke bis zum Kochen erhitzt, um einer zweiten Gährung vorzubeugen,

durch welche die Qualität des Produktes verschlechtert und dasselbe eine schwarze Farbe annehmen würde.

Man läßt ungefähr 20 Stunden lang absitzen und erhitzt am andern Morgen noch 3 bis 4 Stunden zum Kochen. Von hier aus gelangt der kochende Brei auf ein großes Filter zum Abtropfen, welches aus einem Kasten von 6 bis 6,5 Meter Länge, 2 bis 3 Meter Breite und 90 Centimeter Tiefe besteht, der mit einem aus Bambusstäben gebildeten falschen Boden versehen ist und in einem gemauerten, mit Mörtel ausgestrichenen Bassin steht, dessen Sohle etwas nach der einen Seite geneigt ist. Im Innern ist der Filtrirkasten mit dichten Binsenmatten ausgelegt und mit einem dichten baumwollenen Zeuge ausgeschlagen, um den Indigo zurückzuhalten, welcher in Gestalt eines steifen dunkelblauen, fast schwarzen Teiges zurückbleibt. Das abgetropfte Wasser führt noch Indigo mit sich durch das Filter; man läßt dasselbe sich klären, dekantirt und kocht den trüben Theil am folgenden Morgen mit frischem Indigo auf. Am andern Tage kommt die abgetropfte Masse in kleine feste Holzkasten, welche mit vielen Löchern durchbohrt und im Innern mit sehr starkem Baumwollenzeug ausgelegt sind. Man bedeckt sie zuerst mit einem Stück Zeug, darauf mit einem Holzdeckel, welcher ebenfalls mit kleinen Löchern versehen ist, und bringt sie unter eine Presse, indem man den Druck nach und nach verstärkt, um das Wasser so vollständig als möglich abzupressen. Das abfließende Wasser gelangt in die Filtrirkufe zurück und wird von Neuem mit frischem Indigo aufgekocht.

Die ausgepreßten Indigomassen kommen alsdann in die Trockenstuben, worin das Austrocknen sehr langsam erfolgen muß. Dieselben bestehen aus einem großen, ziemlich hohen Gebäude aus Mauerwerk, in welchem sich viele mit dichten Vorhängen abgeschlossene Oeffnungen befinden, damit kein direktes Sonnenlicht in das Innere dringen kann. Man umgiebt die Gebäude sogar mit großen, dicht belaubten Bäumen.

Die Preßkuchen gebrauchen 3 bis 5 Tage zum Trocknen, wonach sie in kleine Kisten verpackt und nach Kalkutta, dem Hauptstapelplatz für Bengalen, versendet werden.

Eine Kufe liefert 18 bis 25 Kilogramm Indigo, wenn die Pflanze von aufgeschwemmtem Boden geerntet wird, und 16 bis 32 Kilogramm, wenn sie auf einem thonigen Erdboden wuchs; aber im letzteren Falle ist das Produkt weniger geschätzt.

Die gegohrene Pflanze dient nur noch als Dünger; sie würde wol wieder Wurzel schlagen, wenn man sie anpflanzte; aber das so

gewonnene Produkt wäre von so geringer Qualität, daß es die Kosten nicht decken würde.

Die obigen Angaben beziehen sich auf die von europäischen Pflanzern geleiteten Fabriken. Die Eingebornen verfahren fast ebenso, aber mit weit weniger Sorgfalt, weshalb auch die von ihnen dargestellten Produkte einen viel geringeren Werth haben.

Im Durchschnitt liefert die Präsidentschaft Bengalen jährlich ungefähr 4,000,000 Kilogramm. Nach Twist[1]) trocknet man dort die Blätter der Indigopflanze an der Sonne und läßt sie darauf vier bis fünf Tage lang in Kufen mit reinem Wasser mazeriren, indem man von Zeit zu Zeit umrührt. Nach dieser Zeit zieht man die Flüssigkeit ab, läßt sie klären, gießt den Brei durch ein grobes Tuch, filtrirt und trocknet ihn an der Sonne.[2]) Gewöhnlich vermischen diese kleineren Fabrikanten den reinen Teig mit fremden blauen unorganischen Farbstoffen.

Die Chinesen nehmen die ganze Pflanze in Behandlung; sie setzen eine bestimmte Menge gelöschten Kalk in Pulverform zu der Mazerationsflüssigkeit und begünstigen hiermit die Ablagerung des Farbstoffs. Nach einigen Angaben sollen sie denselben ebenfalls an der Sonne trocknen.[3])

In den südlichen Provinzen von China giebt es sehr ausgebreitete Indigokulturen, namentlich in Kuang-si, Kuang-tung und Fo-Kien.

Theorie der Indigofabrikation. — Welche chemischen Vorgänge finden während der Gährung der Pflanze statt? Unter welchen Einflüssen und auf Kosten welches Körpers bildet sich der Indigo?

Bis jetzt hat sich noch kein Chemiker mit der frischen Pflanze eingehender beschäftigt und die Einzelheiten der im Großen ausge-

[1]) Descriptio Guzeratae.

[2]) Möglicherweise ist diese Angabe, welche in die Mehrzahl der Handbücher, wie namentlich das in Gerhardt's übergegangen ist, eine falsche und nur aus einer irrigen Mittheilung hervorgegangen. Sie steht im völligen Widerspruch mit der authentischen Beschreibung des in Nieder-Bengalen befolgten Verfahrens. Koechlin-Schwartz, welcher sich mehrere Wochen in einer der besseren Indigofabriken aufgehalten hat, empfiehlt ausdrücklich, den Indigo im Schatten zu trocknen. Auf jeden Fall kann die Einwirkung der Sonne das Produkt nur verändern.

[3]) Sloane, Trew-Ehret, Gärtner, Lamark, Technologie. — Plagne, Annales maritimes, 1827, Bd. I, pag. 797. — Vilmorin, Journal d'agriculture pratique, Bd. I, pag. 449. — Erdmann's Journal für techn. und öconom. Chemie, Bd. VIII, pag. 188. — Weston, Quarterly Journal of Science, 1829, Bd. II, pag. 296. — Hervy, Journal für prakt. Chemie, Bd. XXI, pag. 65 und 157; Journal de pharmacie, Bd. XXVI, pag. 290.

führten Operationen mit Aufmerksamkeit verfolgt. Man kann nur nach den bei anderen einheimschen Indigopflanzen gemachten Beobachtungen eine wahrscheinliche, aber keineswegs genaue Erklärung hierfür geben.

Die zunächst liegende Annahme ist die, daß in den Blättern der Indigofera Indigoweiß als ein schon fertig gebildetes Produkt enthalten ist; durch die nachfolgende eigenthümliche Gährung wird dasselbe aus den Zellgeweben der Pflanzen abgeschieden und geht in Lösung über. Das Umrühren in der zweiten oder Schlagkufe bezweckt alsdann, das Indigweiß mit Luft in Berührung zu bringen und zu Indigblau zu oxydiren. Diese Ansicht, welche wir in vielen Handbüchern finden, unter andern in dem trefflichen Werke v. Kurrer's „Die Druck- und Färbekunst," Bd. II, p. 310, ist jedoch unhaltbar. Die gelbe Flüssigkeit, welche aus den Gährungskufen ausfließt, besitzt eine deutlich saure Reaktion, und wir haben bereits oben angeführt, daß das Indigweiß in einem solchen Lösungsmittel sich nicht löst und nur in solchen Flüssigkeiten löslich ist, welche alkalische oder erdalkalische Basen enthalten.

Will man also nicht die Anwesenheit einer unbekannten Verbindung in den Indigopflanzen annehmen, welche fähig ist, das Indigweiß so lange in Lösung zu halten, bis letzteres eine Oxydation an der Luft erlitt, so kann man auch nicht die Existenz des Indigweiß in der Pflanze annehmen. Schunck[1]) hat aus der Isatis tinctoria eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindung — eine Art Glukosid — dargestellt, welche fähig ist, unter dem Einfluß von Säuren und sogar freiwillig durch Verdampfen seiner Lösungen sich in eine Art Zucker (Indiglucin) und in Indigblau zu zerlegen. Er giebt dieser Verbindung den Namen Indican und berechnet für dieselbe die Formel:

$$C_{26}H_{31}NO_{17}$$

Die Zersetzung bei der Indigodarstellung findet alsdann nach folgender Gleichung statt:

$$\underbrace{2\,C_{26}H_{31}NO_{17}}_{\text{Indican}} + 4\,H_2O = \underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_2}_{\text{Indigblau}} + \underbrace{6(C_6H_{10}O_6)}_{\text{Indiglucin.}}$$

Es ist höchst wahrscheinlich, daß dieses Indican nicht blos in der Isatis tinctoria, sondern auch in den Indigofera und im Allgemeinen in allen Indigopflanzen vorkommt.

[1]) Polytechnisches Centralblatt, 1856, pag. 229. — Chemisches Centralblatt, 1858, pag. 226. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXXIV, pag. 99 u. 174.

Die in den Gährungsküpen, in denen das Indican sich auflöst, eingeleitete Gährung würde sich alsdann in den Schlagkufen, durch den Luftzutritt begünstigt, fortsetzen und schließlich die völlige Zerlegung des Glukosids bedingen. Diese Ansicht erscheint bis jetzt als die rationellste; möglicherweise ist auch die von Baeyer ausgesprochene Vermuthung, daß das Indigo durch Einwirkung eines besonderen Indigferments auf das Eiweiß der Pflanzen entsteht, die richtige. Gleichzeitig mit dem Indigo bilden sich noch andere braune, gelbe und rothe Produkte, welche mit dem Indigo vermischt bleiben. Die verschiedenen Arten der Gattung Indigofera dienen fast alle wegen ihres größeren Gehalts an Farbstoff zur Darstellung von Indigo. Die anderen Pflanzen, welche ebenfalls fähig sind, Indigblau zu liefern, werden häufiger zum direkten Blaufärben benutzt, als auf Indigo verarbeitet.

Die wichtigsten dieser Pflanzen sind:

Der Waid, Isatis tinctoria.

Der Färberknöterich, Polygonum tinctorium.

Der färbende Rosenlorbeer, Nerium tinctorium.



Fig. 9.

Außer diesen führen wir noch an: Asclepias tingens (Familie der Asklepiadeen), Eupatorium tinctorium (Kompositeen), Galega tinctoria (Papilionaceen); mehrere Orchideenarten, deren frischer Schnitt sich an der Luft blau färbt (Limodorum veratrifolium, Tankervillia cantonensis); Marsdenia tinctoria; Spilanthus tinctorius).

Der Waid (pastel, vouède, woad) ist eine zweijährige Pflanze aus der Familie der Cruciferen mit holzartiger Wurzel. Der Stamm ist ungefähr 1 Meter hoch und 1 Centimeter dick und mit Zweigen besetzt, hat große gekerbte Wurzelblätter, die Samenblätter sitzen fast auf ihnen, sind aber gleichförmig, ziemlich dick, hellgrün, unten breit, nach oben pfeilförmig schmal, blaugrün und glänzend; die Pflanze blüht im zweiten Jahre

vom Mai bis Juni, die Blüthen hinterlassen eine Schote, in welcher sich die Fruchtkerne befinden. (Fig. 9.)

Man beginnt mit dem Einsammeln der Blätter im Juni des folgenden Jahres; ihre Reife erkennt man an dem Gelbwerden der unteren Blätter. Die Pflanze treibt alsdann neue Blätter, welche noch eine Ernte geben.

Nachdem die Blätter mit Wasser, um sie von dem anhaftenden Sande und sonstigen Unreinigkeiten zu befreien, abgewaschen und möglichst schnell getrocknet sind, kommen sie unter eine Naßmühle und werden mit Wasser zu einem Brei verarbeitet, welcher unter einem Dache, um ihn vor einfallendem Regen zu schützen, in Haufen von 90 Centimeter bis 1 Meter Höhe zusammengeschüttet wird. Nach 14 Tagen werden die Haufen untereinander gearbeitet und in runde Ballen geformt, welche unter einem Schuppen in freier Luft getrocknet werden. Bisweilen zerreibt man die Masse noch einmal mit etwas Wasser und unterwirft sie einer nochmaligen Gährung, während welcher sich Ammoniak entwickelt.

Die besten französischen Sorten kommen aus der Provence, Languedoc und der Normandie. In Deutschland verbraucht man fast ausschließlich den Thüringer Waid, welcher aus Erfurt und Langensalza in den Handel kommt; namentlich wird die letztere Sorte von den Schönfärbern für die vorzüglichste gehalten. Sie kommt in Fässern, die 8, 10 und 12 Scheffel enthalten, in den Handel; auf dem oberen Boden derselben sind drei Thürme — das Langensalzaer Stadtwappen — und die Anzahl der darin enthaltenen Scheffel eingebrannt; ferner ist durch den oberen und unteren Reif des Fasses ein Bleinagel geschlagen, in welchem sich ebenfalls die Anzahl der Scheffel befindet.

Der Böhmische und Ungarische Waid wird im Lande selbst verbraucht und kommt nicht in den Handel.

Im Departement Calvados und im Elsaß schichtet man die Blätter auf, ohne sie zu zerreiben, und macht Kuchen daraus, sobald es ihre Festigkeit erlaubt.

Der Waid wird in der Färberei häufig in Mischung mit gewöhnlichem Indigo angewendet. Manche Fabrikanten behaupten sogar, daß man ohne denselben gar keine schönen Farbentöne erzielen könne.

Die Kuchen müssen leicht sein, einen süßlichen Geruch und eine grüne oder gelblichgrüne Farbe besitzen und auf der Bruchfläche einen fettartigen Glanz zeigen. Um dieselben auf ihre Reinheit zu prüfen, macht man sie etwas naß und streicht damit über ein Blatt Papier, wobei der Strich von hellgrüner Farbe sein muß. Mit der Dauer

der Aufbewahrung gewinnen sie an Färbewerth. Nach Verlauf von sechs bis acht Jahren hat sich ihr Gehalt fast verdoppelt.

In Folge der Kontinentalsperre Napoleon's legte man sich darauf, auch aus Waid Indigo darzustellen; jetzt hat man dies wol vollständig aufgegeben. — 100 Pfund frische thüringer Waidblätter liefern 8 bis 10 Loth Indigo, welcher ebenso schön ist als der Bengalische. Das Maximum, das man nach Trommsdorff aus 100 Pfund hat darstellen können, waren 20 Loth Indigo.

Nach Schunck stellt man das Indican auf folgende Weise aus der Isatis tinctoria dar.

Man bereitet sich einen alkoholischen Auszug, indem man die Blätter in einem Verdrängungsapparate mit kaltem Alkohol auslaugt. Die Lösung wird mit Wasser versetzt, wodurch die Ausscheidung der Fette beschleunigt wird, bei gewöhnlicher Temperatur in einem Luftstrom verdampft, darauf filtrirt und mit frischgefälltem Kupferhydroxyd geschüttelt. Man filtrirt von dem Niederschlage ab und entfernt das aufgelöste Kupferoxyd durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas. Die abermals abfiltrirte Flüssigkeit wird in einem Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur verdampft. Die zurückbleibende syrupartige Flüssigkeit behandelt man mit kaltem Alkohol, welcher gallertförmige Oxydationsprodukte vom Indican zurückläßt und das Unzersetzte nebst etwas von den Zersetzungsprodukten aufnimmt. Man versetzt alsdann die alkoholische Lösung mit Aether und läßt einige Tage stehen. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das Indican als eine syrupartige, hellbraune, sauer reagirende Masse von bitterm Geschmack zurück, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist.


Fig. 10.

Nach Schunck findet sich das Indican auch im normalen und im krankhaften Harn, sowie im Blut der Menschen und der Ochsen.

Die Isatis indigotica, Teïn-hoa, Teïnching, wächst in den meisten Provinzen Chinas; sie dient zur Herstellung einer Art Indigo, welche in Gestalt eines klebrigen Teiges verkauft wird, der nach dem Trocknen nur noch eine schwärzliche Farbe liefern würde. Dieses Produkt wird in Kanton und Emui zum Blaufärben benutzt.

Färberknöterich (Polygonum tinctorium). Eine einjährige krautartige Pflanze aus der Familie der Polygoneen. Die Blätter sind lanzettförmig, die Blüthen bilden eine zusammengesetzte Aehre oder Traube und haben sieben Staubfäden. (Fig. 10.)

Nach vielfachen Angaben bereitet man in China aus den Blättern dieser Pflanze eine sehr geschätzte Varietät des Indigo. Die Blätter selbst werden direkt zum Färben benutzt.

Die Beschreibung, welche **Natalis Rondot** von der in China Lan oder Län genannten und hauptsächlich um Kanton angebauten Pflanze macht, steht nicht mit der Beschreibung der Polygoneen im Einklange; denn die Blätter sind gegenständig; der Lan müßte eher eine Asklepiadee sein.

In verschiedenen Gegenden Frankreichs sind zahlreiche Versuche angestellt worden, um das Polygonum tinctorium in Europa zu akklimatisiren und zwar durch Aussaat direkt aus China angekommener Samenkörner. Der Versuch glückte ganz gut, indessen war der Ertrag bei verschiedenem Boden und gleichen Witterungseinflüssen sehr schwankend und nicht befriedigend.

Auf humusartigem Boden betrug die Ausbeute an Indigo	1,65
in sandigem, stark gedüngtem Boden	1,12
in guter Gartenerde	0,70
in sandigem, nicht gedüngtem Boden	0,67
in festem, thonigem Boden	0,66.

Der Färberknöterich verhält sich also wie die indische Indigopflanze, welche besonders gern an den Ufern der Flüsse und in angeschwemmtem Erdreich wächst. Das Quantum Indigo, welches er jährlich liefert, ist übrigens wie bei den Indigofera-Arten nicht immer gleich.

Im Allgemeinen schwankt der Ertrag zwischen $\frac{1}{8}$ bis 1 Prozent, im Durchschnitt $\frac{1}{4}$ Prozent; man hat in Folge dessen die weiteren Versuche aufgegeben.[1])

Schwartz hat noch die Beobachtung gemacht, daß der nach den verschiedenen Methoden aus dem Polygonum dargestellte Indigo nur eine halb so starke färbende Kraft besitzt als der indische Indigo.

---

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XI, pag. 186; Bd. XII, pag. 216; Bd. XIV, pag. 212. — Journal de pharmacie, No. 5, Mai 1840. — v. **Kurrer**, die Druck- und Färbekunst, Bd. II, pag. 307. — **Dingler's** polytechn. Journal, Bd. LXVIII, pag. 78; Bd. LXXI, pag. 402; Bd. LXXII, pag. 44, 240; Bd. LXXIV, pag. 147; Bd. LXXVIII, pag. 62. — Journal für prakt. Chemie, Bd. XXI, pag. 65, 157, 176 u. 196.

Die Darstellung des Indigo kann wie bei der Indigpflanze ausgeführt werden, indem man die Pflanze mit 50° bis 55° C. warmem Wasser infundirt und die abgezogene Flüssigkeit mit oder ohne Zusatz von Kalk häufig umrührt, um die Absorption von Sauerstoff zu befördern; oder man preßt einfach den Saft der Pflanze aus, wodurch man ebenfalls den Farbstoff gewinnt, da dieser in demselben in Lösung enthalten ist.

Indigo. — Der nach den oben genauer beschriebenen Methoden aus den verschiedenen Indigofera-Arten dargestellte Indigo zeigt nicht nur in seinem Gehalt an Farbstoff, sondern auch in seinem sonstigen Verhalten beim Färben beträchtliche Verschiedenheiten, welche theils von der Sorgfalt bei der Darstellung, theils von einer Unzahl von äußeren Verhältnissen herrühren, wie Witterung, Pflanzenspezies u. s. w., die dem Produkt auch ein sehr verschiedenes Aussehen geben.

Girardin giebt in seinem Handbuch der technischen Chemie [1]) eine sehr vollständige Nomenklatur der Indigosorten, indem er sie nach ihrem Ursprung eintheilt in:

1) Asiatischer Indigo (Bengalen, Koromandel, Manilla, Madras, Java).
2) Afrikanischer Indigo (Aegypten, Isle de France, Senegal).
3) Amerikanischer Indigo (Guatemala, Karakas, Mexiko, Brasilien, Südkarolina, Louisiana, Antillen).

Die drei am meisten geschätzten Varietäten sind der Bengal-, Java- und Guatemala-Indigo, von denen es eine bedeutende Anzahl von Nüancen giebt.

Der Java-Indigo — ist im Allgemeinen durch die große Reinheit seines Farbstoffs ausgezeichnet, da er nur sehr wenig organischen Extraktivstoff enthält. Wenn sein Gehalt an Farbstoff trotzdem kein sehr bedeutender ist, so rührt dies von der Anwesenheit fremder thonartiger mineralischer Substanzen her, welche dem Teige beigesetzt werden. Er haftet stark an der Zunge und besitzt nur eine geringe Dichtigkeit.

Bei den weniger reichen Sorten ist die Farbe gewöhnlich zart, rein blau und schwarzblau, bei den besseren Qualitäten prachtvoll blauviolet; beim Reiben mit dem Nagel nehmen letztere auch einen schönen kupferfarbenen Glanz an.

Wegen der Feinheit und Schönheit seiner Farbe, der vollständigen

---

[1]) Bd. II, pag. 604.

Abwesenheit von kohlensaurem Calcium und der geringen Menge der darin enthaltenen fremden organischen Säuren ist der Java-Indigo zur Darstellung von Indigocarmin in hohem Grade geeignet und nimmt auch unter allen Indigosorten den ersten Rang ein.

Er bildet gewöhnlich kubische Stücke oder abgeplattete vierseitige Tafeln und kommt in Ballen, welche die Holländer Fradeln, Katten nennen, in den Handel.

Bengal-Indigo. — In dieser Gattung finden sich die verschiedensten Qualitäten, von den schönsten und reichsten bis herab zu den allergewöhnlichsten Sorten.

Der Bengal-Indigo kommt gewöhnlich, wenn er nicht während des Transports auf irgend eine Weise Schaden gelitten hat, in Gestalt großer prismatischer Stücke in den Handel, die in Holzkisten von ungefähr 130 bis 140 Kilogramm Inhalt verpackt sind.

Die besten Qualitäten sind schön dunkelblau, von feinem und gleichmäßigem Korn; sie haften an der Zunge, lassen sich leicht pulverisiren und nehmen beim Reiben mit dem Nagel schönen Kupferglanz an. Auf frischer Bruchfläche zeigen sie einen prachtvollen purpurblauen Reflex. Ihr Gehalt an Indigo überschreitet jedoch nicht 75 Prozent.

Hiernach kommt der rothviolette Indigo mit purpurfarbenem Ton und gleichmäßigerem, glänzenderem Bruch; er ist dichter und härter.

Der röthliche Farbenton steht nicht mit einem größeren Gehalt an Farbstoff in Verbindung, sondern rührt von der Anwesenheit einer größeren Menge von rothen und braunen Extraktivstoffen her. Diese Sorten sind nicht gering zu schätzen; unter ihnen findet man gerade die Indigo-Arten, welche beim Anstellen der Küpen die besten Resultate geben. Es scheint nämlich, als ob in der That das Indigroth und Indigbraun beim Färben in der Küpe eine gewisse Rolle spielen, daß sie sich gleichzeitig mit dem Indigblau auflösen, auf dem Gewebe niederschlagen und hierdurch zur Verstärkung der Farbe beitragen können; die Färber ziehen thatsächlich die rothen Indigosorten den andern vor.

Unter den bengalischen Indigosorten findet sich auch die hellblaue Spezies, die weniger reich an Farbstoff, aber ziemlich frei von Extraktivstoffen ist. Die Verunreinigungen bestehen mehr in mineralischen Substanzen. Diese Sorten sind weniger dicht, haften stark an der Zunge und nehmen beim Reiben mit dem Nagel keinen so starken Kupferglanz an wie die vorhergehenden.

Die schlechtesten Qualitäten des Bengal-Indigo sind wie bei

den andern diejenigen, deren Farbe hellblau mit einem Stich ins Grauliche oder Grünliche ist. Diese Färbung zeigt die Anwesenheit einer großen Menge Extraktivstoff an, welcher von dem die rothen Abarten charakterisirenden Indigbraun verschieden ist und sich beim Färben völlig indifferent verhält. Ein derartiger Indigo ist hart, dicht, haftet wenig oder gar nicht an der Zunge und nimmt keinen Kupferglanz an.

Man unterscheidet bis zu 43 Arten von Bengal-Indigo.

Die wichtigsten derselben, welche unter eine von den drei oben erwähnten Kategorien fallen, sind folgende:

1) Superfein blau; leicht oder schwimmend. — Kubische oder prismatische Stücke von 5 bis 8 Centimeter Seitenlänge.

Farbe lebhaft blau, leicht, zerreiblich, schwammig, an der Zunge haftend, mild anzufühlen, nimmt beim Reiben mit dem Nagel Kupferglanz an.

Reines gleichmäßiges Korn.

2) Feinblau. — Wie der vorhergehende. Farbe etwas weniger lebhaft.

3) Blauviolett. — Etwas weniger leicht und zerreiblich. Farbe blauviolett.

4) Superfein violet.

5) Superfein purpurviolet.

6) Fein violet.

7) Gut violet.

8) Rothviolet.

9) Ordinär violet.

10) Fein roth.

11) Gut roth.

12) Fein gekupfert, gut gekupfert, ordinär gekupfert, niedrig gekupfert.

Auhd- (Oude-) oder Koromandel-Indigo. — Wird in einer inneren Provinz von Hindostan dargestellt, kommt in harten, schweren, wenig spröden Stücken in den Handel. In seiner Qualität nähert er sich den mittleren Sorten des Bengal-Indigo.

Man unterscheidet denselben in violetten, gekupferten und ordinären Indigo.

Manilla-Indigo. — Stammt von den Philippinischen Inseln, ist leicht und kommt in kubischen oder abgeplatteten vierflächigen Prismen oder unregelmäßigen Stücken in den Handel. Rein hellblau

mit feinem Korn. Mit Säuren übergossen, braust er auf (kohlensaures Calcium). Beim Färben ist diese Sorte wenig ergiebig und wird deshalb auch hauptsächlich zum Bläuen angewendet. Der geringe Farbstoffgehalt kommt theils von einem Zusatz einer leichten Erde, welche in den Teig hineingearbeitet wird, theils auch von dem ziemlich beträchtlichen Kalkgehalt. Er wird in Kisten von 50 bis 60 Kilogramm verpackt.

Madras-Indigo. — Fein blau, gemischt blauviolet, ordinär. — Kisten von 80 bis 90 Kilogramm. Er enthält weniger Farbstoff, ist ebenso leicht wie der Bengal-Indigo und haftet wenig an der Zunge. Es sind kubische Stücke, auf welchen sich noch der Eindruck des Zeuges zeigt, worauf der Indigo zum Trocknen gelegen hat.

Der amerikanische Indigo (Guatemala-) — bildet unregelmäßige Stücke von verschiedener Gestalt und Größe und kommt in ledernen Suronen, welche ungefähr halb so viel Inhalt haben als die Bengalischen Kisten, in den Handel.

Abgesehen von dieser völlig verschiedenen äußeren Form, nähern sich diese Indigosorten sehr dem Bengalischen; man findet darunter dieselben Qualitäten, nur sind sie oft mehr vermischt. Die leichte hellblaue Farbe ist seltner und wenn man diese trifft, so ist sie nicht so reich an Farbstoff. Bei dieser Gattung enthalten die rothen Sorten häufig eine ziemlich beträchtliche Quantität braunen Extraktivstoff.

Nicht selten finden sich bei dem Guatemala-Indigo sehr schöne blauviolette Proben, welche kaum dem reichsten Bengalischen nachstehen; leider ist diese bessere Handelssorte mit geringerer Waare vermischt, so daß ihre Abschätzung sehr schwer wird.

Man unterscheidet die amerikanischen Indigosorten in:

Guatemala-Indigo; Flores. — Lebhaft blau, gleichmäßig, zart und leicht.

Guatemala-Indigo; Sobre saliente. — Weniger leicht, fest, Farbe nicht so schön blau.

Indigo Cortex. — Fest und schwer; rothe kupferartige Farbe.

Karakas-, auch La Gueyra-Indigo. — Steht dem Guatemala-Indigo sehr nahe, die Qualität oder die Sorten werden durch die analogen Namen unterschieden. Er kommt aus dem letzteren Hafen in Suronen von 60 bis 70 Kilogramm in den Handel; im Jahre 1825 betrug die Ausfuhr noch 900,000 Kilogramm.

Im Allgemeinen ist er weniger geschätzt als der vorhergehende.

Mexiko-Indigo. — Er steht in der Mitte zwischen dem Guatemala- und dem Karakas-Indigo.

Brasilianischer Indigo. — Kleine rechtwinklige, parallelepipedische oder unregelmäßige Stücke mit glattem Bruch; festes Gefüge, mehr oder weniger kupferroth gefärbt, äußerlich grünlichgrau.

Karolina-Indigo — kleine graublaue, harte, sandige, vierflächige Stücke. Er gehört zu den schlechtesten Sorten, ist jedoch noch besser als der vorhergehende.

Afrikanischer, ägyptischer Indigo — wird erst seit etwa 25 Jahren fabrizirt; es sind platte, vierflächige Stücke, ziemlich leicht und fein. Die Farbe ist rein blau oder violet ins Blaue übergehend.

Man unterscheidet ihn in schön violet, roth und fein blau.

Indigo aus Isle de France und vom Senegal — kommen selten in den Handel und sind im Allgemeinen von guter Qualität.

Die Indigosorten von geringerer Qualität, welche durch eine blasse, mehr oder weniger ins Grauliche gehende Farbe, ein gröberes, unegales, sehr dichtes Korn charakterisirt sind, nicht an der Zunge haften und auch beim Reiben keinen kupferartigen Glanz annehmen, können trotz ihres niedrigen Preises niemals mit Vortheil verwendet werden. Man darf sich in letzterem Falle nur durch die bei der Analyse erlangten Zahlen leiten lassen; so trifft man bisweilen im Handel Indigosorten, deren Gehalt an Indigblau 12 bis 14 Prozent nicht übersteigt. Die Anwesenheit einer so großen Menge fremder Stoffe verzögert die Reduktion des Indigo und verursacht, da er sich mit dem Bodensatz in den Küpen vereinigt, ziemlich bedeutende Verluste an Farbstoff.

Auf jeden Fall sind diese Indigosorten zum Anstellen der kalten Küpen, welche zum Färben von Leinen und Baumwolle dienen, zu verwerfen. Die mittleren Sorten des Guatemala- und Bengal-Indigo, und namentlich die rothen Varietäten liefern die besten Resultate. — Zum Anstellen der warmen Küpen, welche zum Färben der Wolle gebraucht werden, sind die geringeren Sorten, von denen wir soeben gesprochen, nicht so nachtheilig und werden auch hierzu am meisten verwendet.

Auch beim Zeugdruck sind die besseren und mittleren Sorten entschieden vorzuziehen.

Außer den vorstehend aufgeführten Benennungen, welche sich nach dem Fabrikationsorte, der Farbe und den physikalischen Eigenschaften des Indigo richten, gebraucht man in der Handelssprache noch verschiedene Bezeichnungen, wie die folgenden:

Sandiger Indigo (Indigo sablé) — hat im Innern sandige oder erdige Stellen.

Gebänderter Indigo (Indigo rubané) — in einem und demselben Stück bemerkt man verschieden gefärbte Schichten.

Fleckiger Indigo (Indigo piqueté) — ist mit kleinen, weißen oder bläulichen Punkten von der Größe eines Nadelkopfes bedeckt, die ihm ein granitähnliches Aussehen geben.

Ausgewitterter Indigo (Indigo éventé) — viereckige, leicht zerbrechliche Stücke, im Innern mit einem leichten Schimmelanflug (oder vielleicht Salzeffloreszens).

Verbrannter Indigo (Indigo brûlé) — zerfällt beim Drücken in mehr oder weniger schwarze Bruchstücke.

Grob zerbrochener Indigo (Indigo grand carré oder cassé) — viereckige Indigostücke, durch Zufall in mehr oder weniger grobe Stücke zerbrochen.

Halbstückiger Indigo (Indigo demi-pierré). — Die Indigostücke sind zufällig in zwei Stücke zerbrochen.

Kleinstückiger Indigo (Indigobrocken, Indigo en grabeaux). — Die Stücke sind so weit zertrümmert, daß sie durch ein grobes Sieb gehen.

Kalter Indigo (Indigo froid) — haftet nicht an der Zunge.

Speckiger Indigo — beim Zerbrechen der Tafeln findet man, daß der Teig an einigen Stellen wie von Luftblasen aufgebläht ist.

Untersuchung des Werthes und der Reinheit des Indigo. — Der hohe Preis des Indigo ist natürlich ein Beweggrund, ihn betrügerischerweise mit fremden wohlfeileren Substanzen zu versetzen. Wir haben bereits oben gesehen, daß die Beschaffenheit und der Gehalt der Produkte außerdem noch zum großen Theile von der Sorgfalt bei der Darstellung abhängt.

Demnach ist es für den Fabrikanten von großer Wichtigkeit, den Werth des Rohmaterials zu bestimmen. Hierbei ist es indessen noch nicht ausreichend, durch ein möglichst genaues und auch handliches Verfahren die Menge Indigblau festzustellen, welche in einem gegebenen Quantum, vielleicht 100 Gramm des zu untersuchenden Indigo, enthalten ist, sondern man muß auch die Dauerhaftigkeit, die Beschaffenheit und die Menge der fremden Substanzen, welche das Indigblau begleiten, in Rechnung ziehen, um beurtheilen zu können, ob das Produkt gerade zu dem bestimmten Zwecke geeignet ist oder nicht.

Der chemischen Analyse muß also eine physikalische Betrachtung vorangehen. Man wählt dazu verschiedene Stücke aus und unterwirft die frischen Bruchflächen derselben einer sorgfältigen Prüfung. Man

beobachtet also hierbei, ob die letzten Stücke den ersteren gleich sind und ob die verschiedenen Stellen ein und desselben Stückes die gleiche Färbung zeigen; die Porosität der Proben läßt sich sehr leicht durch einen einfachen Versuch feststellen, indem man eine frische Bruchfläche an die benetzte Zunge anlegt. Je schneller dieselbe daran haftet, um so poröser ist der Indigo. Durch Reiben mit dem Nagel kann man leicht nachweisen, ob er einen kupferfarbenen Glanz zeigt. Ebenso läßt sich durch Abwiegen einer fein pulverisirten Probe zuerst an der Luft, dann in einem kleinen Fläschchen mit Wasser das spezifische Gewicht mit großer Leichtigkeit bestimmen.

Durch Zusammenstellung aller dieser Merkmale kann man schon bei einiger praktischer Erfahrung einen ziemlich genauen Schluß auf den Werth einer Indigosorte machen; ja, viele Färber begnügen sich schon mit dieser rein physikalischen Untersuchung und bestimmen hiernach ihre Einkäufe. Indessen täuschen sich oft selbst die geübtesten Praktiker, und erst dann kann man seiner Sache ganz gewiß sein, wenn man außer diesen Proben auch eine quantitative Bestimmung des Gehaltes an Indigblau vorgenommen hat.

Obschon es nicht vortheilhaft ist, diesen letzten Versuch ganz außer Acht zu lassen, so darf man doch nicht in den entgegengesetzten Fehler verfallen, nämlich einzig und allein dieser Bestimmung sein vollkommnes Vertrauen zu schenken, da diese Untersuchung nämlich nur den prozentischen Gehalt an Indigblau angiebt, ohne auf die andern Eigenschaften Rücksicht zu nehmen.

Bei einem gleichen Gehalt an Indigblau muß man stets die Produkte von leichtem und weichem Gefüge vorziehen; zum Anstellen der Küpen sind die rothvioletten Sorten vorzüglicher als die hellblauen.

Bestimmung des Gehaltes an Indigblau. — Es sind viele Methoden vorgeschlagen worden, das Indigblau quantitativ nachzuweisen; die meisten aber sind entweder zu umständlich und langwierig oder geben nicht hinreichend genaue Resultate; weshalb wir sie nur kurz anführen und uns mit den wirklich praktischen und jetzt gebräuchlichen genauer beschäftigen werden, sowie mit denen, welche voraussichtlich in der Zukunft eine bedeutendere Rolle spielen werden.

Das Gewicht des Indigblau wird direkt bestimmt, indem man eine bekannte Menge Indigo mit Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien auslaugt und von dem Gewicht der mineralischen Substanzen abzieht, welche man durch Glühen in einem Platintiegelchen bestimmt. Man stützt sich in diesem Falle auf die Unlöslichkeit des

Indigblau in den verschiedenen Lösungsmitteln, welche hingegen die fremden Substanzen fortnehmen.

Die nachfolgenden Verfahren, welche leider zu umständlich sind, wenn man mehrere Versuche zu machen hat, geben sehr gute Resultate.

Pugh schlägt vor, aus reinem Eisenvitriol und Kalk mit 30 Gramm getrocknetem Indigo eine Küpe anzustellen. Man dekantirt die klare Flüssigkeit und reduzirt den Rückstand abermals; die beiden Lösungen werden vereinigt und durch eine Säure gefällt. Das ausgeschiedene Indigblau wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Man kann auch den Versuch modifiziren, indem man in der Küpe ein bestimmtes Gewicht Zeug färbt und den Gehalt aus der Intensität der Farbe bestimmt.

Mittenzwei[1]) schlägt vor, den Indigo durch ein Alkali und ein Eisen(oxydul)salz zu reduziren und die Flüssigkeit mit einer Petroleumschicht zu bedecken. Von dieser Flüssigkeit nimmt man mit einer gekrümmten Pipette ein bestimmtes Volumen und läßt es in einen graduirten, mit einer bestimmten Menge Sauerstoff angefüllten und mit Quecksilber abgesperrten Glascylinder aufsteigen. Aus der Menge des absorbirten Gases kann man auf die Menge des vorhandenen Indigblau schließen, wenn man weiß, daß 1 Gramm des letzteren 45 Kubikcentimeter Sauerstoff gebraucht, um aus dem Indigweiß in Indigblau überzugehen. Diese Methode kann sehr genaue Resultate geben, wenn sie von einem geschickten und geübten Arbeiter ausgeführt wird; aber für eine Untersuchung in der Fabrik ist sie nicht recht geeignet.

Die andern Methoden beruhen alle auf einer vorhergängigen Auflösung des zu untersuchenden Indigo in rauchender Schwefelsäure. Man bestimmt alsdann nicht das Indigblau, sondern die Menge der gebildeten Indigblauschwefelsäure. Dieser letzte Theil der Operation ist bei den verschiedenen Methoden verschieden. Entweder bestimmt man den Gehalt durch die Intensität der Nüance der Lösung der Indigblauschwefelsäure, welche man stets auf ein gleiches Volumen bringt (kolorimetrische Untersuchung von Houton-Labillardière), oder man färbt ein bekanntes Gewicht Wolle in einem aus Indigblauschwefelsäure angestellten Bade.

Es bleiben noch die Methoden zu erwähnen, wo die Indigblau-

---

[1]) Journal für praktische Chemie, Bd. XCI, Bd. 87. — Dingler's polytechnisch. Journal, Bd. CLXXIII, pag. 299. — Polytechnisches Centralblatt, 1864, pag. 897. — Chemisches Centralblatt, 1864, pag. 551.

schwefelsäure durch eine titrirte oxydirende Lösung (Chlor, Chlorkalk, saures chromsaures Kalium, übermangansaures Kalium u. s. w.) bestimmt wird. Der Endpunkt der Reaktion ist leicht zu erkennen; er wird durch die völlige Zerstörung der blauen Farbe der zu untersuchenden Substanz angezeigt.

Läßt sich die Normallösung ohne Veränderung aufbewahren, so bestimmt man ein für allemal den Gehalt, welche einer bestimmten Menge Indigblau entspricht, d. h. die Menge des in Indigblauschwefelsäure verwandelten Indigblau, welche durch einen Kubikcentimeter der oxydirenden Flüssigkeit entfärbt werden kann.

Im andern Falle wird es stets besser sein, wie dies auch H. Schlumberger vorschreibt, gleichzeitig mit einem, dem zu untersuchenden Indigo gleichen Gewicht reinem Indigblau die Probe zu machen. Berthollet hat zuerst die Anwendung des Chlors zur Untersuchung vorgeschlagen; seine Methode ist von H. Schlumberger vervollkommnet worden.

H. Schlumberger's Verfahren.[1]

Man wiegt auf einer sehr empfindlichen Wage genau 1 Gramm von jeder zu untersuchenden Indigosorte ab, welche vorher in einem Mörser sehr fein zerrieben und bei 100° getrocknet ist, und ebenso 1 Gramm reines Indigblau. Als letzteres verwendet Schlumberger den Indigoschaum (fleurée) der Blauküpen, worin der Indigo durch Kalk und Eisenvitriol desoxydirt ist; er wird zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser so lange ausgewaschen, bis alle löslichen Theile daraus entfernt sind.

Die abgewogenen Indigoproben werden hierauf in kleinen Porzellanschälchen mit 12 Gramm rauchender Schwefelsäure übergossen, mit einem Glasstäbchen gut durcheinandergerührt und 24 Stunden lang in einen auf 20° bis 25° C. erwärmten Raum gebracht.

Das so erhaltene Produkt wird alsdann vorsichtig mit Wasser bis zu 1 Liter verdünnt. Von dieser Flüssigkeit nimmt man 50 Kubikcentimeter mit einer graduirten Pipette und läßt diese in ein Becherglas fließen. Hierauf fügt man aus einer zweckmäßig eingetheilten Bürette in jedesmaligen Portionen von 2,5 Kubikcentimeter eine Chlorkalklösung von 1° B. so lange hinzu, bis die Indigblauschwefelsäure vollständig zerstört ist.

[1] Journal für praktische Chemie, Bd. XXVI, pag. 217. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LXXXIV, pag. 369.

Um den Ueberschuß des zugesetzten Chlorkalks zu bestimmen, setzt man aus einer Bürette tropfenweise die schwefelsaure Lösung des Indigo hinzu, bis eine grünliche Färbung eintritt. Wir wollen annehmen, daß 5 Kubikcentimeter Chlorkalklösung genau 59 Kubikcentimeter der schwefelsauren Indigolösung (50 Kubikcentimeter anfänglich, ferner noch 9 Kubikcentimeter, um die grünliche Farbe wiederherzustellen) entfärbt hätten, — gut ist es, wenn man dieses Resultat noch durch einen abermaligen Revisionsversuch bestätigt.

Andrerseits bestimmt man die Menge der schwefelsauren Lösung des reinen Indigblau, welche ebenfalls durch 5 Kubikcentimeter Chlorkalk entfärbt wird. Wir wollen annehmen, es seien 46 Kubikcentimeter; man kann dann aus einer einfachen Proportion die Menge des Indigblau berechnen:

46 Kubikcentimeter der schwefelsauren Indigblaulösung = 59 Kubikcentimeter der schwefelsauren Lösung des Indigo.

59 Kubikcentimeter enthalten 0,046 Gramm Indigblau, 1000 Kubikcentimeter oder 1 Gramm Indigo also

$$x = \frac{0{,}046 \ . \ 1000}{59} = \frac{46}{59} =$$

0,779 Gramm ist also das Gewicht des in 1 Gramm Indigo enthaltenen Indigblau.

Das Schlumberger'sche Verfahren zeigt einige Uebelstände:

1) Die Lösung des Chlorkalkes behält nicht fortdauernd ihre Stärke und muß deshalb bei jedem neuen Versuch abermals titrirt werden.

2) Es ist unvermeidlich, daß ein Verlust von Chlor in dem Augenblicke stattfindet, wo man die Lösung des Chlorkalkes mit der sauren Flüssigkeit vermischt.

Man hat diese Methode zu vervollkommnen gesucht, indem man an Stelle des Chlors andere, leichter zu handhabende oxydirende Stoffe verwendet. Derartige Substanzen sind: Uebermangansaures Kalium, eine Mischung von chlorsaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure, eine Mischung von saurem chromsauren Kalium und Salzsäure, welche von einem Engländer Namens Penny vorgeschlagen wurde.

Ernst Schlumberger versichert, daß er durch eine länger als vierjährige Praxis die Genauigkeit und bequeme Handhabung des letzteren Verfahrens zu prüfen Gelegenheit gehabt hat.

Dasselbe basirt auf folgenden Vorgängen.

1) Unterwirft man fein zerriebenen Indigo der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure, so werden die fremden Substanzen verkohlt

und bleiben nach Zusatz von Wasser auf dem Filtrum zurück, während das Indigblau sich auflöst.

2) Versetzt man diese Lösung mit Chlorwasserstoffsäure und erhitzt, so wird sie beim Zusatz von saurem chromsauren Kalium farblos oder gelb, indem die Sulfindigsäure in Sulfisatinsäure übergeht.

Wendet man eine titrirte Auflösung von saurem chromsauren Kalium an, so läßt sich aus dem verbrauchten Volumen der Normalflüssigkeit leicht der Gehalt an Indigblau berechnen.

Die Erfahrung zeigt, daß man, um ein bestimmtes Gewicht Indigblau, welches als Sulfindigsäure in der Flüssigkeit enthalten ist, zu entfärben, genau die Menge saures chromsaures Kalium bedarf, welche nothwendig ist, um dieselbe in Isatin oder vielmehr in Sulfisatinsäure überzuführen.

Die Reaktion verläuft also sehr glatt und kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underbrace{3(C_8H_5NO, SO_3)}_{\text{Sulfindigsäure}} + 8HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix} CrO_2 \\ CrO_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_3}_{\text{Saures chromsaures Kalium}} = \underbrace{3(C_8H_5NO_2, SO_3)}_{\text{Sulfisatinsäure}}$$

$$+ 4H_2O + 2KCl + Cr_2Cl_6.$$

So lange das Indigblau nicht oxydirt ist, wirkt das saure chromsaure Kalium nur auf dieses ein. Hiernach erfordern 3 Moleküle oder 393 Th. Indigblau 1 Molekül oder 297,2 Th. saures chromsaures Kalium; 100 Th. Indigblau bedürfen also 75,6 Th. saures chromsaures Kalium.

Praktische Ausführung der Untersuchung.[1]) — Man macht sich, wie bei der H. Schlumberger'schen Methode, Lösungen von 1 Gramm Indigo in rauchender Schwefelsäure; die Normallösung des sauren chromsauren Kaliums muß 7,66 Gramm in 1 Liter enthalten. 1 Kubikcentimeter dieser Flüssigkeit entspricht 10 Kubikcentimeter einer Lösung von 1 Gramm reinem Indigblau in 1 Liter, d. h. 0,01 Gramm Indigblau; man kann also bei dem Versuch ebensoviel Centigramm Indigblau annehmen, als man Kubikcentimeter der Chromsäurelösung angewendet hat.

[1]) S. a. Penny, Journal für praktische Chemie, Bd. LVIII, pag. 314. — Chemisches Centralblatt, 1853, pag. 329. — Mac Ninley, Zeitschrift für analytische Chemie, 1864, pag. 230.

Man mißt 100 Kubikcentimeter der schwefelsauren Indigolösung ab und erhitzt diese in einer Porzellanschale oder besser noch in einem dünnwandigen Glaskolben bis zum mäßigen Kochen, setzt 10 Kubikcentimeter Chlorwasserstoffsäure hinzu und dann aus einer Bürette das saure chromsaure Kalium, wobei man jedoch mit dem Zufügen in dem Augenblick aufhören muß, wo die grünliche Farbe verschwunden und in Orangegelb übergegangen ist. Die Grenze ist schwer zu bestimmen, so daß man bei dem ersten Versuche nur ein annäherungsweises Resultat erhält, welches man noch durch eine zweite Untersuchung kontroliren muß. Es ist ersichtlich, daß die Anzahl der Zehntel Kubikcentimeter der Lösung des chromsauren Kaliums unmittelbar die Menge der Prozente von Indigblau angiebt.

Bei der Darstellung der Auflösung in Schwefelsäure muß der Indigo zu einem völlig unfühlbaren Pulver verrieben werden, welches möglichst genau das Mittel der zu untersuchenden Proben ausmacht; zu diesem Zweck pulverisirt man gleichzeitig Theile verschiedener Indigostücke oder Bruchstücke von verschiedenen Stellen ein und derselben Probe.

Das Pulvern und Sieben durch ein Sieb von der feinsten Seidengaze muß so lange fortgesetzt werden, bis nichts mehr übrig bleibt; denn wenn man die härtesten und am schwierigsten zu zerreibenden Theile ausschlösse, so könnte die Untersuchung keinen Schluß auf den wahren Werth des Indigo liefern. Ebenso muß man die braunen Extraktivstoffe, welche an der Oberfläche der mit Wasser verdünnten schwefelsauren Lösung schwimmen, sorgfältig abfiltriren, da ihre Anwesenheit bei dem Versuche zu einem falschen Resultat von mehr als 15 Prozent Veranlassung geben würde, namentlich bei Indigosorten von geringerer Güte. Während des Auflösens in Schwefelsäure kann sich schweflige Säure bilden, oder das Nordhäuser Vitriolöl selbst kann solche enthalten; aber sie verflüchtigt sich schon vor dem Verdünnen mit Wasser. Enthält hingegen der Indigo Eisen (Eisenoxyd), so würde dies in ein Eisenoxydulsalz verwandelt werden, welches bei dem Titriren einen Theil des sauren chromsauren Kaliums verbraucht, um sich wieder in Eisenoxyd zu verwandeln. In diesem Falle ist es gut, den Indigo vorher mit verdünnter kochender Chlorwasserstoffsäure zu behandeln. Diese Vorsichtsmaßregel ist auch dann anzuwenden, wenn der Indigo eine beträchtliche Menge Kalk enthält.

Indigosorten, in welchen der Eisengehalt so beträchtlich ist, daß er einen großen Fehler bei der Untersuchung veranlassen könnte, kommen im Handel selten vor, und obige Angabe bezieht sich nur auf den

Indigo, welcher in den Fabriken aus den alten Küpen gesammelt wird und eine bedeutende Menge Eisen enthält. Einige Chemiker haben vorgeschlagen, den Indigo in Kolben aufzulösen, in welche man Bleikügelchen gethan hat, damit die Mischung leichter von Statten gehe. Hierbei muß man jedoch von Zeit zu Zeit mit einem Glasröhrchen in die Flasche hineinblasen, weil sonst die schweflige Säure nicht gut entweichen kann.

H. Schlumberger[1]) hat eine vergleichende Tabelle der Werthe der Indigosorten veröffentlicht. Der stärkste Gehalt an Indigblau, den er gefunden hat, beträgt 96 Prozent (Java-Indigo, superfein, purpur). Nach E. Schlumberger sind diese Zahlen zu hoch. Beim Titriren mit saurem chromsauren Kalium hat Letzterer Zahlen gefunden, welche zwischen 12 und 72 Prozent schwanken.

Die fremden Stoffe im Indigo neben dem Indigblau sind entweder schon von Natur darin enthalten oder erst künstlich beigemischt. Zu den ersteren gehören:

1) Wasser. — Der Gehalt an Wasser schwankt von 3 bis 6 Prozent; man kann ihn sehr leicht dadurch bestimmen, daß man ein bekanntes Gewicht Substanz bei 100° trocknet. Betrügerischerweise läßt man den Indigo in feuchten Kellern lagern, damit er dort Wasser anzieht und schwerer wird.

2) Salze. — Phosphorsaures und kohlensaures Calcium und Magnesium, schwefelsaures Kalium, Chlorkalium, Kieselsäure, Eisenoxyd in veränderlicher Menge, hauptsächlich kohlensaures Calcium (3 — 7 — 20 und mehr Prozent). Ein vorsichtiges Einäschern von 5 Gr. Indigo in einem Platintiegel und Wiegen der Asche giebt über die Menge der mineralischen Stoffe leicht Aufschluß, welche man nöthigenfalls auf analytischem Wege schnell näher bestimmen kann.

3) Braune und rothe organische Substanzen, welche in Wasser unlöslich, in verschiedenen Lösungsmitteln jedoch, wie kochender Essigsäure, Alkohol, Aether und kaustischen Alkalien löslich sind.

Diese Substanzen sind in der Praxis beim Färben in der Küpe nicht unwichtig, da sie in sehr empfindlicher Weise die blaue Farbe modifiziren. Ueberwiegt die rothe Substanz, so kann diese wie das Indigblau reduzirt werden und sich mit Hilfe der Alkalien auflösen, durch die darauf folgende Oxydation sich wieder niederschlagen und

---

[1]) Bulletins de la Société industrielle, Bd. XV, pag. 277. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LXXXIV, pag. 376. — v. Kurrer, Die Druck- und Färbekunst, Bd. II, pag. 321. — Persoz, Impression des tissus, Bd. I, pag. 140. — Journal für praktische Chemie, Bd. XXVI, pag. 224.

dem Gewebe eine mehr purpurfarbene Nüance geben, als es reiner Indigo thun würde.

Aus dem auf nassem Wege (durch Oxydation einer mit Traubenzucker versetzten Indigolösung in Natronlauge) erhaltenen krystallisirten Indigblau, welches vollkommen rein erscheint, läßt sich mit kochender Essigsäure eine gewisse Menge einer rothen Substanz ausziehen. Sie scheint dem Isatopurpurin, einem der Reduktionsprodukte des Isatins mit Jodwasserstoffsäure, ziemlich nahe zu stehen.

Berzelius erwähnt auch noch die Anwesenheit von Kleber, welcher in verdünnten Säuren löslich ist.

Die Substanzen, welche man betrügerischerweise dem Indigo zusetzt, sind sehr zahlreich und können selbstverständlich nicht alle angeführt werden, da sich leider auch hier wie überall der menschliche Geist so überaus reich an Erfindung zeigt. Man hat unter anderm hauptsächlich darin vorgefunden: Stärkemehl, Harze, Campecheholz, Berliner Blau, künstlich blau gefärbte Substanzen.

Nichts ist übrigens leichter, als alle diese Verunreinigungen nachzuweisen, wenn man sich der Charaktere eines jeden der vorstehenden Körper erinnert.

Die Stärke verwandelt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker; das Harz ist in Alkohol löslich; Blauholz löst sich in Oxalsäure mit rother Farbe auf und die Lösung wird durch Natriumaluminat blau gefällt; das Berliner Blau giebt beim Kochen mit Alkalien gelbes Blutlaugensalz.

Die mineralischen Stoffe (Kreide, Thon, Schiefer u. s. w.) erkennt man beim Einäschern einer Probe.[1])

In der Praxis verwendete und im Handel vorkommende Sulfoderivate des Indigo. Indigo-Carmin, Indigo-Purpur (Bleu Boilley).

Zum Färben und Drucken von seidenen und wollenen Geweben, zum Bläuen und bisweilen auch zum Drucken von Baumwollenstoffen

[1]) Ueber Indigo-Untersuchung siehe: Mohr, Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXXXII, pag. 363. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXII, pag. 208. — Bolley, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXV, pag. 242. — Ullgren, Schweizerische polytechnische Zeitschrift, 1866, pag. 12. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLXXIX, pag. 457. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXXXVI, pag. 96 — Polytechnisches Centralblatt, 1865, pag. 1578. — Chemisches Centralblatt, 1865, pag. 1064. — Frisch, Journal für praktische Chemie, Bd. XCII, pag. 485. — Schweizerische polytechnische Zeitschrift, 1864, pag. 167. — Polytechnisches Centralblatt, 1865, pag. 119. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CLXXV, pag. 300.

benutzt man die Eigenschaft des Indigblau, sich mit den Elementen der Schwefelsäure zu verbinden und hierdurch blaue lösliche Verbindungen zu bilden, welche in ihrer Farbe von der durch Indigo erzeugten abstechen und hinsichtlich ihrer Löslichkeit leichter zu handhaben sind.

Ehemals bediente man sich einzig und allein der Auflösung von Indigo in Schwefelsäure, welche zweckmäßig mit Wasser verdünnt wurde. Abgesehen davon, daß eine solche Lösung wegen des vorhandenen Ueberschusses von Schwefelsäure stark sauer ist, enthält sie auch noch die braunen und harzartigen Verbindungen des natürlichen Indigo. Die Mengen des Indigo und der Schwefelsäure waren nicht in allen Fabriken gleich. Die Einen bedienten sich der Schwefelsäure von 66° B., Andere der rauchenden Schwefelsäure, noch Andere endlich einer Mischung von beiden.

Je nach dem Mengenverhältniß, der Dauer der Berührung und der Temperatur erhielt man bald Sulfindigsäure, bald Sulfophönicinsäure oder beide Körper gleichzeitig. Da die durch diese Präparate erzeugte Farbe nicht gleich ist, so begreift man leicht, daß je nach dem erforderlichen Zwecke der Fabrikant dem einen oder dem andern Rezept den Vorzug giebt.

Persoz[1]) giebt folgende Vorschrift:

1	Kilogramm	fein zerriebener Indigo
1	"	Nordhäuser Vitriolöl
1	"	gewöhnliche Schwefelsäure.

Man läßt 24 Stunden stehen und erhitzt alsdann im Sandbade, bis ein Tropfen der Flüssigkeit sich in Wasser ohne Niederschlag auflöst. Man läßt erkalten und verdünnt darauf mit Wasser bis auf 18° B. Haußmann verwendete 6,5 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Indigo.

Nach einem andern Rezept fügt man in kleinen Portionen 1 Th. pulverisirten Indigo zu 5 bis 6 Th. rauchender oder 10 bis 12 Th. konzentrirter Schwefelsäure. Man läßt ein bis zwei Tage stehen, gießt es darauf in das 20fache Gewicht Wasser und filtrirt ab.

Marnas bereitete ein gereinigtes Bad, indem er den Farbstoff mit Wolle auszog; letztere wird darauf gewaschen und mit schwacher Alkalilauge behandelt, wodurch das Blau aufgelöst wird. Eine so gereinigte Lösung dient überhaupt zum Färben der Wolle.

[1]) Persoz, Impression des tissus, Bd. I, pag. 454.

Heutzutage ersetzt man gewöhnlich die Indigblaulösung oder das sächsische Blau durch ein Präparat, welches unter den Namen Indigo-Carmin, auflösliches Indigblau, gefällter Indigo, blauer Carmin, Coeruleïn (Céruléo-sulfate, Carmin d'indigo) bekannt ist.

Die Darstellung dieses Produktes, welches nur ein sulfindigsaures oder sulfopurpursaures Alkali (Natrium) ist, beruht auf der fast völligen Unlöslichkeit der sulfindigsauren Alkalien in einer salzhaltigen Flüssigkeit. Wendet man beispielsweise 1 Th. Indigo auf 4 Th. rauchende Schwefelsäure an und verdünnt die Flüssigkeit mit ihrem 60 bis 80fachen Gewicht Wasser, so enthält dieselbe außer dem Indigblauderivat noch einen Ueberschuß von Schwefelsäure. Setzt man hierzu 11 bis 11,5 Th. kohlensaures Natrium, so daß das Bad neutral wird, so bildet sich nicht blos sulfindigsaures, sondern auch schwefelsaures Natrium, dessen Anwesenheit in der Lösung die Fällung des indigblauschwefelsauren Natriums in dunkelblauen Flocken bewirkt. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filtrum, läßt ihn gut abtropfen, wäscht ihn aus und preßt die Flüssigkeit zuletzt ab. Im getrockneten Zustande besitzt der Carmin ein um so mehr kupferglänzendes Ansehen, je mehr die Sulfophönicinsäure darin vorherrscht.

Der Carmin en pâte enthält oft als Verunreinigung eine schmutziggrüne Substanz, welche die sonderbare Eigenschaft besitzt, auf Seide, nicht aber auf Wolle zu haften.

Eine angesäuerte Lösung des Indigocarmins, welche durch mit Alaun und Weinstein mordancirte Wolle erschöpft ist, enthält dieses Produkt, so daß man auf diese Weise im Stande ist, die Verunreigung nachzuweisen. Bringt man einen Tropfen eines derartigen Carmins auf ein Blatt Filtrirpapier, so zeigt sich nach einiger Zeit ein grünlicher Rand um den Fleck.

Je nach ihrem Gehalt theilt man die Carmine ein in: Carmin simple (4,95 Prozent Indigo, 89 Prozent Wasser, 5,5 Prozent Salze). — Carmin double (10,2 Prozent Indigo, 85 Prozent Wasser, 4,8 Prozent Salze). — Carmin triple (12,4 Prozent Indigo, 73,7 Prozent Wasser, 13,9 Prozent Salze).

Der Carmin en pâte bedeckt sich leicht mit salzartigen Efflorescenzen. Nach Pohl umgeht man diesen Umstand, wenn man den Teig mit 3 bis 4 Prozent Glycerin vermischt.

Die getrockneten Carmine sind blau und führen im Handel auch den Namen Indigotin (Indigblau).

Watson[1]) stellt einen festen Carmin dar, indem er das durch Auflösung von 1 Th. Indigo in 6 Th. Schwefelsäure entstehende Produkt auf 2 Th. Chlornatrium gießt und so lange mit Dampf erhitzt, bis sich keine Chlorwasserstoffsäure mehr entwickelt. Man kann das Salz durch kaustisches Kali, kohlensaures Natrium oder Magnesia ersetzen. Man erhält so einen trocknen Rückstand, welcher zum Färben und Drucken vollkommen geeignet ist.

Der Indigopurpur (Purpurblau, Bleu pourpré) von E. und L. Boilley ist eine Art fester Indigo-Carmin, welcher unter eigenthümlichen Verhältnissen dargestellt wird. Nach der Patentspezifikation verfahren sie hierbei folgendermaßen.[2])

Man schmilzt 10 bis 20 Th. wasserfreies saures schwefelsaures Natrium und setzt nach und nach 1 Th. gepulverten und gesiebten Indigo hinzu, indem man beständig umrührt, damit er sich nicht an den Boden des Gefäßes, welches von Glas, Platin oder Eisen sein kann, ansetzt. Die Masse bläht sich auf, entwickelt Gas und nimmt eine dunkle Farbe an. Man erhitzt so lange, bis eine Probe sich mit violetter Farbe in Wasser auflöst.

Das bei dieser Reaktion sich bildende teigartige Produkt rührt man in dem 70 bis 80fachen Gewicht Wasser an und setzt 2 Th. Kochsalz auf 1 Th. der Mischung des Indigo und des sauren schwefelsauren Kaliums hinzu. Der Niederschlag wird gesammelt, mit kochsalzhaltigem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Man kann auch den Indigo mit wasserfreier Schwefelsäure behandeln, in Wasser auflösen, mit kohlensaurem Natrium sättigen und durch Kochsalz fällen.

Das Boilley-Blau bildet eine purpurfarbene, ziemlich helle krystallinische Masse, welche in Wasser mit schön blauvioletter Farbe löslich ist. Es löst sich auch in konzentrirter kochender Essigsäure auf und scheidet sich beim Erkalten in schönen kupferglänzenden, ziemlich voluminösen Prismen aus. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, leichter löslich in heißem als in kaltem Wasser; im durchfallenden Lichte erscheint die Flüssigkeit roth. Dieses Salz, welches wahrscheinlich im Wesentlichen aus sulfopurpursaurem Natrium besteht, ist durch die Leichtigkeit, mit welcher es krystallisirt, besonders ausgezeichnet.

In seinen chemischen Eigenschaften nähert es sich übrigens den

[1]) Brevet anglais de 1850.

[2]) Repertory of Patent Invention, Dezember 1860, pag. 502. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXXIX, pag. 224; Bd. CLIX, pag. 318. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXI, pag. 505. — Schweizerische polytechnische Zeitschrift, 1861, pag. 159. — Répertoire de chimie appliquée, Bd. III, pag. 134, 215.

oben genauer betrachteten Sulfoverbindungen des Indigo. Mit Chlorbarium und Chlorstrontium bildet es violette Niederschläge.

Die Untersuchung eines Indigo-Karmins läßt sich leicht durch ein Probefärben ausführen, indem man ein Stück Wollenzeug in einem angesäuerten und mit Weinstein versetzten Bade färbt.

Anwendung des Indigo und seiner Derivate.

Zu allen Anwendungen des Indigo beim Färben und Drucken ist ein vorhergehendes Pulverisiren desselben erforderlich. Es muß so vollkommen als möglich ausgeführt werden, so daß die Substanz ein völlig unfühlbares Pulver bildet, weil sonst ein Verlust an Farbstoff stattfinden würde. Das Vermahlen des Indigo läßt sich leichter mit Wasser als trocken ausführen; man vermeidet dabei auch den Verlust durch Verstäuben der Substanz. Nur in dem Fall, wo der Indigo zur Fabrikation der schwefelsauren Verbindungen bestimmt ist, ist es unumgänglich nöthig, ihn trocken zu vermahlen.

Man bewirkt das Zerreiben entweder mit der Hand oder mit Maschinen; vorher muß man ihn jedoch, um ihn zu erweichen, eine Zeit lang mit Wasser benetzen. Zu diesem Zwecke bringt man den Indigo in einen Bottich, übergießt ihn darin mit heißem Wasser, bedeckt denselben und läßt ihn so lange stehen, bis das Wasser absorbirt und durch die ganze Masse hindurchgedrungen ist. Auf 10 Kilogramm Indigo sind ungefähr 15 Liter Wasser erforderlich; die Zeitdauer beträgt je nach der Natur der Substanz 1 bis 3 Tage.

In den meisten kleineren Färbereien wird das Verreiben in folgendem einfachen Apparat ausgeführt. In einer fast halbkugelförmigen kupfernen Schale von 0,7 Meter Durchmesser befinden sich drei große Metallkugeln; der Arbeiter bringt den aufgeweichten Indigo mit etwas Wasser in die Schale, setzt diese vor sich auf eine Bank, faßt in die am obern Rand befindlichen beiden Handgriffe und versetzt die Schale in eine kreisförmig schwingende Bewegung, so daß die Kugeln, welche dieser Bewegung folgen müssen, den sie umgebenden Indigo zermahlen.

Nach einiger Zeit bringt man den Inhalt in einen Bottich, setzt Wasser hinzu und rührt um. Durch regelmäßige Erschütterungen, welche man mit zwei Stöcken an den oberen Wandungen vollführt, sinken die ungleichmäßig zerriebenen Theile zu Boden und bleiben dort liegen. Die überstehende Flüssigkeit wird dekantirt und der Bodensatz einer nochmaligen Verarbeitung in der Reibschale unterworfen.

Die mechanischen Apparate arbeiten schneller und billiger und

geben ebenso zufriedenstellende Resultate. Die Konstruktion derselben ist ungemein verschieden; einige beruhen auf demselben Prinzipe, wie der beschriebene für Handarbeit. Einer der besten Apparate besteht aus einem halbcylinderförmigen Kessel, in welchen sich eine mit einem Zugbalken versehene Stange frei hin- und herschwingen kann; diese trägt an ihrem unteren Ende ein Rahmwerk, an welchem sechs schwere eiserne Walzen, drei an jeder Seite, befestigt sind. Indem man den Zugbalken anzieht und wieder losläßt, erhält die Stange eine pendelartige Bewegung, die Walzen laufen an der Wandung des Kessels empor und zerquetschen auf diese Weise den unter ihnen liegenden, mit Wasser befeuchteten Indigo. Ist der Apparat erst im Gange, so ist nicht viel äußere Kraft mehr erforderlich, da die Walzen durch ihr eigenes Gewicht und den Fall ihn in Bewegung halten; selbstverständlich läuft die Stange in Schienen, damit sie ihre Bahn regelmäßig verfolgen muß.

Dieser Apparat thut sehr gute Dienste, wenn man Indigosorten von besserer Qualität verarbeitet, die gleichmäßig vom Wasser durchdrungen werden; bei den schlechteren Indigosorten ist dies nicht mehr der Fall. Letztere widerstehen dem Eindringen des Wassers oft sehr hartnäckig und durch das darauf folgende Zerreiben werden sie oft zu plastischen Massen vereinigt, welche bisweilen den Gang der Maschine vollkommen hemmen.

Um diesem Uebelstand vorzubeugen, zerkleinert man das Produkt vorher auf einer folgendermaßen konstruirten Mühle: Zwei kreisrunde, horizontal und nahe übereinander liegende Scheiben von Metall werden in entgegengesetzter Richtung in sehr schnelle Bewegung versetzt. Die inneren Flächen dieser Scheiben sind auf gleiche Weise wie die Mühlsteine in den Getreidemühlen geschärft, indem strahlenförmig von dem Mittelpunkt gekrümmte Rinnen eingehauen sind, welche nach dem Rande zu an Tiefe abnehmen. Der aufgeweichte Indigo gelangt durch das im Mittelpunkt befindliche Loch, in welches die Haue zum Bewegen der Scheiben eingelassen ist, und wird als Brei auf der äußeren Seite herausgeschoben. Eine derartige Maschine, welche auch zum Pulverisiren von andern festen Körpern dienen kann, leistet vortreffliche Dienste.

Das trockene Zerkleinern des Indigo kann mit der Hand in einem bedeckten Mörser ausgeführt werden oder auch in einer Trommel, welche der zur Bereitung des Indigobreies gebrauchten ähnlich ist. Nur müssen in diesem Falle in dem Apparat passende Vorrichtungen

angebracht sein, um den Farbstoff abzuschaben, welcher großes Bestreben hat, sich zwischen den reibenden Flächen festzusetzen.

In dem Handbuch der technischen Chemie von Muspratt-Stohmann, Bd. II, pag. 786, dem Handbuch der chemischen Technologie von Schubarth, Bd. III, pag. 314 (Atlas dazu, Tafel XX), sowie im Traité de l'impression de Persoz, Bd. III, pag. 18 und 19, und in Girardin's Chemie (4. Ausgabe, Bd. II, pag. 616 findet man Beschreibungen und Zeichnungen der verschiedenen Systeme, welche zu diesem Zwecke angewendet werden.

Bevor der Fabrikant den Indigo zum Färben der Gewebe verwenden kann, muß er ihn selbstverständlich erst auflösen. Bis jetzt kennt man nur zwei Wege, auf welchen dieses geschehen kann: Reduktion und Einwirkung von konzentrirter Schwefelsäure.

Bei dem ersteren Verfahren wird das Indigblau wieder regenerirt, und nach Beendigung des Färbens ist es das reine Indigblau, welches an der Faser haftet; im letzteren Falle geht der Farbstoff eine Verbindung ein, aus welcher er nicht mehr abgeschieden werden kann. Es bildet sich eine neue Substanz, welche ganz andere Eigenschaften besitzt als jene und deren Anwendung eigenthümlich und vollkommen von der vorigen verschieden ist.

Befestigung des Indigblau durch Reduktion.

Die Reduktion des Indigblau und die Vereinigung des hierbei entstehenden Indigweiß mit einer Base (Alkalien oder alkalischen Erden) hat weiter keinen Zweck als die Auflösung des Indigblau zu bewirken, welches an und für sich nicht löslich ist. In dieser reduzirten und aufgelösten Form kann es mit dem Zeuge zusammengebracht werden und dasselbe vollständig durchdringen. Verwandelt man nun durch ein passendes Oxydationsmittel das Indigweiß ($C_8 H_6 NO$) in Indigblau ($C_{16} H_{10} N_2 O_2$), so wird, da letzteres in allen Lösungsmitteln unlöslich und in den Poren eingeschlossen ist, der Farbstoff vollkommen befestigt und sehr fest haften. Dies ist die einfache Theorie der Anwendung des Indigo in der Färberei und Zeugdruckerei.

Diese Reaktion kann auf verschiedene Weise zum Färben der Zeuge benutzt werden.

1) Die Auflösung des Indigo in einem alkalischen Reduktionsmittel wird schon vorher in einer Küpe oder in einem Kessel ausgeführt und das Zeug in das Bad eingetaucht. Gewöhnliches Küpenblau.

2) Die vorher bereitete Auflösung wird nur auf einigen Stellen

des Zeuges aufgedruckt oder mit dem Pinsel aufgetragen (jetzt nicht mehr im Gebrauch). Pinselblau, Schilderblau (Bleu de pinceau, Pencil blue).

3) Das Indigweiß wird in Verbindung mit einem energisch reduzirend wirkenden Metalloxyd (Zinnhydroxydul) als Teig gefällt, welcher seine zu schnelle Reoxydation verhindert. Der verdickte Teig wird aufgedruckt und das Gewebe durch ein alkalisches Bad (Kalk, Natron) genommen, welches durch Abscheidung des Zinnoxyds eine lösliche Verbindung des Indigweiß bildet; letzteres kann alsdann in die Faser eindringen und folglich nach einer abermaligen Oxydation darin festhaften. Aechtblau.

4) Man druckt möglichst fein abgeriebenen Indigo in Verbindung mit desoxydirenden Mitteln auf das vegetabilische Gewebe und vervollständigt die Reduktion durch abwechselndes Durchnehmen in Aetzkalk-, Eisenvitriol- und kaustisch alkalischen Bädern; alsdann ist nur noch eine Oxydation zur festen Verbindung der topisch blauen Farbe erforderlich. Fayenceblau, Englischblau (Bleu faïencé, Delft-ware blue).

Bei jeder dieser Methoden kann man die verschiedenen bekannten Reduktionsprozesse anwenden, indem man selbstverständlich denjenigen auswählt, welcher die meisten praktischen Vortheile darbietet.

Reduktion in der Küpe zum Färben.

Beim Färben von Baumwollenzeugen und Garnen basirt die zweckmäßigste und praktischste Reduktionsmethode des Indigo auf der Wirkung des Eisenhydroxyduls $\left.\begin{matrix}\overset{\text{II}}{Fe}\\ H_2\end{matrix}\right\} O_2$ bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalk. Dieses Hydroxyd besitzt, wenn es frisch gefällt und ein Alkali oder eine alkalische Erde, hauptsächlich Kalk vorhanden ist, die Eigenschaft, das Indigblau zu reduziren. Bei Anwendung des letzteren hat man noch den Vortheil, daß die Körper weit beständiger sind und sich weniger schnell bei Zutritt der Luft oxydiren, als mit kaustischen Alkalien; diese Erscheinung rührt theils daher, daß sich ein Häutchen von kohlensaurem Calcium auf der Oberfläche bildet, welche die Luft abschließt, theils auch daher, daß die chemische Wirkung weniger intensiv ist.

Die schnelle Veränderung, welche die natronhaltigen Küpen erleiden, stellt sich hauptsächlich dem Gebrauch derselben zum Färben von Zeug und Garn entgegen und verbietet gleichzeitig die Anwendung von vortheilhafteren Reduktionsmitteln als das Eisenhydroxydul, welche

einen Zusatz von Kalk entbehrlich machen. Außerdem ist noch anzuführen, daß die Calciumverbindung des Indigweiß durch die von der Faser ausgeübte Anziehung weit leichter ihren Farbstoff an diese abgiebt, als dies die entsprechende Natriumverbindung thut; die kalte Küpe läßt sich also regelmäßiger und vollständiger erschöpfen. Das Eisenhydroxyd wird in der Küpe selbst durch Vermischen von schwefelsaurem Eisen (grünem Vitriol) mit gut gelöschtem Kalk dargestellt.

Der zum Anstellen der Küpe erforderliche Eisenvitriol darf nicht enthalten: 1) schwefelsaures Kupfer; Kupferoxyd wirkt als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel auf reduzirten Indigo und würde eine Fällung desselben in der Farbflotte bewirken; 2) basisch-schwefelsaures Eisen und schwefelsaures Aluminium; diese Körper würden einen Theil des Kalks für sich in Anspruch nehmen und den Niederschlag in der Küpe vermehren, ohne wirklichen Nutzen zu bringen.

Einen kupfer- oder eisenoxydhaltigen Vitriol kann man übrigens sehr leicht durch Kochen der Lösung mit Eisen reinigen; hierdurch wird einerseits das Kupfer galvanisch niedergeschlagen und andererseits wird alles Eisenoxyd in Oxydul übergeführt. — Die Bestandtheile einer Vitriolküpe sind also: Wasser, reiner oder gereinigter Vitriol, zu einem homogenen und unfühlbaren Brei verriebener Indigo, reiner und gut gelöschter Kalk.

Wir haben bereits das Verhalten einer solchen Mischung in chemischer Hinsicht betrachtet: das Endresultat ist die Bildung eines Niederschlages, welcher aus schwefelsaurem Calcium, Eisenhydroxyd und einem größeren oder geringeren Ueberschuß von Kalk besteht, während sich der reduzirte und mit dem Kalk verbundene Indigo mit gelber Farbe auflöst. — Die Reaktion erfolgt schon in der Kälte, wird aber noch durch eine geringe Temperaturerhöhung unterstützt.

Die Verhältnisse, in welchen jene Stoffe angewendet werden, sind großen Schwankungen unterworfen, und fast in jeder Fabrik befolgt man andere Vorschriften.

Wir müssen indessen noch vorher bemerken, daß, wenn eine Küpe zum Färben dienen soll, es besser ist, eine größere Menge Kalk und Eisenvitriol anzuwenden, als der Theorie nach erforderlich wäre. Der Ueberschuß von Kalk und Eisenhydroxydul, welche in dem Niederschlag geblieben sind, reduzirt, so oft man die Küpe umrührt, das an der Luft reoxydirte Indigweiß, so daß das sich hierbei bildende Indigblau, welches in Gestalt blauer Schaumblasen an die Oberfläche steigt (Blumen, fleurée, flower) in dem Bade selbst die zu seiner Wiederauflösung nothwendigen Elemente findet.

Die im Allgemeinen von den Färbern angewendeten Verhältnisse sind:

Indigo	1	Th.
Krystallisirter Eisenvitriol	3	"
Gebrannter Kalk, welcher vor dem Vermischen sorgfältig gelöscht werden muß	3	"

Andere nehmen mehr Kalk als Eisenvitriol und wenden folgende Mischung an:

Indigo	2	Th.
Krystallisirter Eisenvitriol	5,5	"
Gebrannter Kalk	6,5	"

Die weiter oben für eine Küpe im Laboratorium angegebenen Verhältnisse:

Indigo	1	Th.
Eisenvitriol	2	"
Gebrannter Kalk	3	"

können für eine Küpe, aus welcher man unmittelbar das Indigweiß für den Druck fällen will, ganz geeignet sein; sie genügen jedoch nicht, wenn es sich um eine Küpe handelt, die zum Färben bestimmt ist.

Wir haben bereits oben erwähnt, daß nach der Ansicht von Berzelius ein Ueberschuß von Kalk schädlich ist und einen merklichen Verlust von Farbstoff veranlassen kann, da das Indigweiß mit dem Kalk eine basische unlösliche Verbindung bildet, welche sich zu Boden setzt und folglich beim Färben wirkungslos ist. Die von E. Schlumberger gemachten Erfahrungen stimmen nicht mit dieser Angabe überein, denn dieser Chemiker, welcher sich in Berlin viel mit der Fabrikation von Küpenblau beschäftigt hat, konnte einen derartigen Einfluß niemals wahrnehmen. Diese Ansicht findet auch durch Betrachtung der alten Rezepte genügende Unterstützung. In einem derselben ist vorgeschrieben, man solle zum Lösen von 12 Th. Indigo 48 Th. gelöschten Kalk und 36 Th. schwefelsaures Eisen anwenden. Zum Anstellen der Küpe nimmt man 3 Theile dieser Mischung und setzt noch 200 Th. Kalk hinzu. Ein zu großer Ueberschuß von Kalk und Eisenvitriol ist unvortheilhaft, da er unnöthiger Weise den Bodensatz vermehrt.

Auch das Vermischen der einzelnen Bestandtheile der Küpe ist nicht in allen Fabriken gleich. Der rationellste Weg ist der, daß man den Indigo mit der Kalkmilch vermischt und die Auflösung des schwefelsauren Eisens unter Umrühren nach und nach hinzusetzt. Auf diese

Weise trifft das Indigweiß in dem Maße, als es sich bildet, einen Ueberschuß von Kalk, in welchem es sich auflösen kann. Operirt man mit etwas größeren Mengen, so ist die Arbeit schwieriger, weil die Mischung im Anfang sehr dick wird. In diesem Falle zieht man es vor, den Indigo mit in der Eisenlösung aufzurühren und nach und nach die Kalkmilch zuzusetzen.

Die Reduktion muß stets bei Anwesenheit einer kleinen Menge Wasser erfolgen. Man gebraucht frisch bereitete warme Kalkmilch und eine kochende Auflösung von schwefelsaurem Eisen.

Ist die Mischung ausgeführt, so läßt man sie einige Stunden ruhig stehen, indem man sie von Zeit zu Zeit umrührt, bis die olivengrüne Farbe der Masse anzeigt, daß die Reduktion beendet ist; alsdann ist sie zum Anstellen der Küpe fertig.

Nach Schwarzenberg enthält die Flüssigkeit reduzirtes Indigblau, etwas Indigroth, fast allen Kleber und nur Spuren von Braun, der Niederschlag hingegen das ganze Indigbraun in Verbindung mit Kalk, viel Roth, wenig Kleber, etwas Indigblau, schwefelsaures Calcium u. s. w.; das Indigroth soll beim Färben fast gar keine Wirkung ausüben. Vielleicht hat er nicht mit Indigosorten gearbeitet, welche reich an rothem Farbstoff sind.

Wir wollen uns nicht in eine detaillirte Beschreibung der Anordnungen einlassen, welche man einer Vitriolküpe und den zum Eintauchen der Stücke bestimmten Küpenrahmen (cadres) geben kann. Gewöhnlich besteht sie entweder aus einem großen Holzbottich oder einer aus Cement aufgemauerten Zisterne, welche in die Erde so weit eingegraben sind, daß die Ränder nur 0,40 bis 0,50 Meter über den Boden reichen. Sie sind viereckig oder rund, und ihre Tiefe muß derartig sein, daß das Stück auf den Rahmen gespannt und der Breite nach eingetaucht, noch in einiger Entfernung von dem Bodensatz bleibt.

In vielen Fabriken arbeitet man nur mit kleineren Küpen, von denen jede nur ein Stück von 50 Meter färben kann; sie besitzen alsdann eine cylindrische Form und sind aus Holz gefertigt. Das Stück wird auf einen Apparat gespannt, welcher der Küpenrahmen (Champagne) genannt wird und aus einem Ständer besteht, der an seinen beiden Enden zwei sechs- bis achtstrahlige Sterne trägt; der eine derselben ist beweglich und kann mittelst einer Schraube dem andern genähert oder von ihm entfernt werden. Die Arme sind an der Innenseite mit Haken versehen, an welche das Stück angeheftet und hierauf sofort vermittelst der Schraube ausgespannt wird.

Das System der kleinen Küpen, welches hauptsächlich in England in Gebrauch ist, hat den Vortheil, daß der Küpenrahmen leicht aus einer Küpe in die andere gebracht werden kann, was bei gewissen Artikeln von Wichtigkeit ist.

Andere Fabriken arbeiten mit weit größeren Küpen für vier und mehr Stücke, wo das Zeug, anstatt auf beiden Seiten frei zu sein, das Bad nur auf der rechten Seite annimmt. Die Rückseiten der beiden Stücke haften fest an einander, ziehen die Flüssigkeit nur unvollkommen an und oxydiren sich nicht, infolge dessen das Gewebe nur auf der einen Seite gefärbt wird.

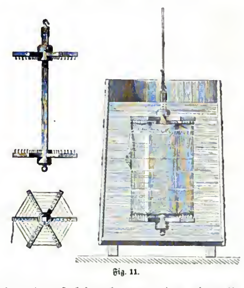


Fig. 11.

Man kann das Stück auch nur an dem einen Rande anheften und den andern frei herunter hängen lassen; da sich indessen die Falten oft zusammenschlagen, so ist man genöthigt, während des Vergrünens, welches auf jedes Eintauchen folgt, eine kleine Holzleiste zwischen jede Falte zu legen; auch ist es besser, nach mehrmals wiederholtem Eintauchen die aufgehängte Seite zu verändern. Ebenso ist es gut, den Küpenrahmen von Zeit zu Zeit umzukehren, damit nicht der untere Rand dunkler wird als der obere.

Bei Zeugen, die einfarbig gefärbt werden, verwendet man auch einen kontinuirlich wirkenden Apparat (Walzenapparat, Rolling-frame, Gallopers). Man taucht in die rechtwinklige Küpe einen Rahmen, welcher oben und unten ein System von Rollen trägt, über welche

das Stück der Breite nach ausgespannt hinweggehen kann; von hier aus führt man es über eine Walze, um das Indigweiß zu oxydiren (vergrünern, déverdir).

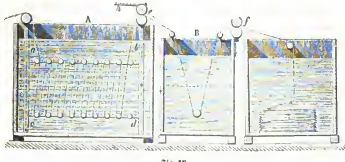


Fig. 12.

Um die Küpe anzustellen, füllt man sie fast bis zu drei Viertel ihrer Höhe mit Wasser an, giebt hierauf eine gewisse Menge gelöschten Kalk und eine Auflösung von Eisenvitriol hinein und rührt um. Dieser erste Zusatz hat den Vortheil, den Sauerstoff und die Kohlensäure des Wassers fortzuschaffen und hierdurch die Fällung einer gewissen Menge reduzirten Indigo zu verhindern. Man fügt alsdann die nöthige Quantität nach der oben angegebenen Methode reduzirten Indigo hinzu, rührt mehrmals um und läßt absetzen, worauf die Küpe zum Gebrauche fertig ist.

Da eine solche Küpe längere Zeit dienen muß, so dürfen einige besondere Vorsichtsmaßregeln nicht versäumt werden, um sie stets in gutem Stande zu erhalten.

Zu diesem Zweck wird die Blume oder der Schaum, welcher oxydirter oder regenerirter Indigo ist, jedesmal vor dem Blaufärben abgenommen und am Abend vor dem Umrühren wieder zugegeben, um ihn aufs Neue zu desoxydiren, was durch den überschüssig zugesetzten Kalk und den Eisenvitriol bewirkt wird. Außerdem setzt man, um den durch das Färben der Zeuge verursachten Verlust an Farbstoff auszugleichen, jedesmal vor dem Umrühren eine gewisse Quantität Indigolösung hinzu. Von Zeit zu Zeit fügt man zu der Küpe neue Mengen Kalk und schwefelsaures Eisen. (Nachschärfen der Küpe.)

Schließlich wird jedoch durch das fortwährende Zusetzen der Bodensatz so bedeutend, daß es dringend nothwendig wird, die Küpe zu entleeren.

Um das Indigblau, welches noch in dem Bodensatz und in der Flüssigkeit einer solchen Küpe enthalten sein kann, nicht zu verlieren, hören gewisse Färber mit dem weiteren Zusatz von Indigo auf, fahren jedoch mit dem ferneren Hinzufügen von Vitriol und Kalk fort und erschöpfen die Küpe durch Artikel, welche keine dunklere Farbe bekommen sollen, bis sie gar nicht mehr färbt.

Im anderen Falle fällt man das Indigblau aus den alten Küpen und unterwirft es einer neuen Reduktion. — Zu diesem Zweck pumpt man die klaren Flüssigkeiten und den Bodensatz in große Holzbottiche und verdünnt mit einer großen Menge Wasser. Durch passenden Zusatz von Kalk und Eisenvitriol bringt man den ganzen Indigogehalt des Niederschlages in Lösung; dann läßt man absetzen und bringt die klare Flüssigkeit in einen Rührapparat, so daß also der Luft eine möglichst große Oberfläche zur Berührung dargeboten wird, setzt hierauf Chlorwasserstoffsäure hinzu und sammelt den oxydirten Indigo auf Filtern von Wollenzeug. Der Niederschlag wird noch ein zweites und drittes Mal mit Wasser und reduzirenden Stoffen behandelt, bis keine Abscheidung von Indigblau mehr erfolgt. — Trotz aller dieser Vorsichtsmaßregeln erleidet man doch noch immer einen Verlust von ungefähr 2,5 Prozent des angewendeten Indigblau.

Das Färben von Kattun oder Baumwollengarn, sowie das der Gewebe und des Garns aus Flachs und Hanf geschieht stets in der kalten Vitriolküpe.

Einfarbig blau gefärbte Stoffe erhält man durch einfaches Eintauchen in die Küpe und darauf folgendes längeres Hängen an der Luft (Vergrünen).

Durch Veränderung der Stärke der Küpe, sowie der öfteren Wiederholung und der Dauer der Züge (Dippings) kann man die Nüance beliebig modifiziren und Farben vom hellsten bis zum dunkelsten Blau erhalten, welches fast völlig schwarz erscheint. Die Dauer des Eintauchens hat großen Einfluß auf die Menge des fixirten Indigblau. Wir haben bereits erwähnt, daß nicht nur das in dem Theil der Flüssigkeit enthaltene Indigblau, welcher in das Gewebe eingedrungen ist, befestigt wird, sondern daß die Poren eine wirkliche Anziehung ausüben, welche fähig ist, nach und nach das Bad seines Farbstoffgehaltes zu berauben, lange Zeit bevor alle auflösende Flüssigkeit absorbirt ist.

Gut ist es, wenn das Gewebe oder das Garn vor dem Färben mit Wasser benetzt wird, da sie dann regelmäßiger durchdrungen werden und die Nüancen gleichmäßiger ausfallen.

Selbstverständlich kommt es besonders darauf an, daß die Farben eine überall gleiche Nüance besitzen. Der Fabrikant muß deshalb darauf achten, daß die Zeuge, wenn er mit dem Küpenrahmen arbeitet, gut ausgespannt sind, und daß bei dem Walzenapparat die Stücke gut in der Breite hindurchgehen und gleichmäßig zwischen den beiden Preßwalzen ausgepreßt werden. Im letzteren Falle fällt der Ueberschuß der Flüssigkeit in die Küpe zurück.

Eine andere Ursache der Ungleichheit in den erhaltenen Farbtönen ist das unvollkommene Vergrünen. Das Stück muß stets so lange Zeit der Luft ausgesetzt bleiben, als das vorhergehende Eintauchen gedauert hat; die Dauer jedes Zuges kann von 5 bis 15 Minuten betragen..

Um gute und ächte Farben zu erhalten, ist es vorzuziehen, mit schwachen Küpen zu beginnen und die darauf folgenden Bäder immer stärker zu machen; das Indigblau kann hierdurch vollkommen bis in das Innere eindringen. Ferner muß das Zeug sehr gut gebleicht sein, um Ungleichheiten in der Färbung zu vermeiden, welche durch die darauf haftenden fetten Körper und die Verunreinigungen entstehen, da diese sich wie Reservagen verhalten.

Nach dem Ausfärben in der Küpe und dem Vergrünen passirt man die Stoffe durch Schwefelsäure von 1 bis 2° B., um den durch die Kohlensäure der Luft gefällten Kalk aufzulösen und die Nüance zu aviviren; schließlich spült man in Wasser aus und trocknet.

Nimmt man die in der Küpe blau gefärbten Gewebe durch kochendes Kalkwasser, oder behandelt man sie mit alkalischen Flüssigkeiten, so wird die Farbe merklich besser, wahrscheinlich, weil gewisse gelbe Stoffe entfernt werden; häufig giebt man auch ein Bad von heißer Seife.

In der Küpe blau gefärbte Boden auf vegetabilischen Fasern können auch mit weißen oder verschieden gefärbten Mustern versehen werden und zwar kann man hierbei zwei verschiedene Methoden anwenden:

Entweder bedruckt man die Zeuge vor dem Ausfärben in der Küpe mit einem Präparat (Reservagepapp, Réserve, Resist paste, Cirage, Wax), welches fähig ist, das Anhaften des Indigblau zu verhindern; oder man schlägt den entgegengesetzten Weg ein: man zerstört an den durch den Druck bestimmten Stellen das gleichförmig auf dem Zeuge abgelagerte Indigo mit zweckmäßigen chemischen Agentien (Aetzbeizen, Enlevages).

Die Reservagen wirken entweder nur mechanisch, d. h. sie widersetzen sich nur durch ihre Undurchdringlichkeit dem Eindringen der

Indigolösung in die Faser, so daß diese ungefärbt bleibt (Wachs, Pfeifenthon), oder sie üben eine chemische Wirkung aus; letztere bewirken entweder durch ihre sauren Eigenschaften oder als energische Oxydationsmittel die Fällung des Indigblau, noch bevor es das Gewebe berührt und die Poren desselben durchdrungen hat. Derartige Stoffe sind die Kupfersalze und das Quecksilberchlorid.

Diese Eintheilung darf indessen nicht in ihrer ganzen Schärfe aufgefaßt werden; denn es existiren viele Körper, welche gleichzeitig die Rolle von mechanischen oder physikalischen und chemischen Reservagen spielen.

Die Kupfersalze z. B. oxydiren das Indigweiß und fällen auf die Oberfläche des Gewebes eine dünne Lage Indigblau, wodurch sie selbst die Bildung eines mehr oder weniger undurchdringlichen Ueberzuges bewirken.

Die Zink- und Aluminiumsalze, die sehr häufig angewendet werden, liefern gleichzeitig einen Niederschlag von Indigweiß und einen Ueberzug von gallertartigem Zink- oder Aluminiumhydroxyd. — Arsensäure, saure arsensaure und phosphorsaure Salze, Borsäure, Bleisalze und Eisenoxyd verhalten sich ähnlich.

Die Kupfer- und Bleiseifen wirken gleichzeitig als chemische und mechanische Reservagen.

Ein gutes Resultat kann man übrigens nur dadurch erhalten, daß man mehrere dieser verschiedenartigen Substanzen in einem rationellen Verhältniß vereinigt, gleichzeitig darf man aber die Natur des Verdickungsmittels nicht aus den Augen verlieren, da dieses oft eine bedeutende Rolle spielt.

Die Zusammensetzung eines guten Reservagepapps basirt also nur auf dem richtigen Verhältniß der Mischung seiner Bestandtheile; sie wechselt mit der Stärke der Küpe und der Intensität des Blau, welches man reserviren will.

Hauptbedingung ist, daß der Papp unmittelbar nach dem Eintauchen in die Küpe erhärtet; würde er weich bleiben, so erhielte man keinen scharfen Druck, weil dadurch ein Fließen stattfände.

Die Säure in der Druckfarbe muß der Kraft und der alkalischen Beschaffenheit des Bades proportional sein; so würde beispielsweise eine stark saure Reserve, welche in einer starken Küpe sehr gut erhärtet, in einer schwachen Küpe weich bleiben und fließen, während andrerseits eine fast neutrale Reserve, welche eine schwache Küpe ganz gut verträgt, von einer starken Küpe durchdrungen würde. In Anbetracht dessen ist es nicht gleichgiltig, ob man das eine oder das andere Salz einer

gegebenen Base wählt. Schwefelsaure und salpetersaure Salze werden eine stärkere schützende Kraft ausüben als die essigsauren, während man bei Anwendung der letzteren Reserven enthält, welche in schwachen Küpen sehr gut erhärten.

Der am gewöhnlichsten angewendete Weißpapp besteht aus Pfeifenthon, Gummi, Grünspan und schwefelsaurem Kupfer.

Für diese Gattung Druckwaare verwendet man gewöhnlich einfach abgekochte, nicht weiß gebleichte Gewebe, da sie sich in diesem Zustande besser und schneller färben. Damit das Färben leichter von Statten gehe und die Stücke in dem Augenblick, wo man sie eintaucht, sich schneller und gleichförmiger benetzen, werden sie noch einer besonderen Zubereitung unterworfen, indem man sie durch schwachen, fast flüssigen, mit schwefelsaurem Kupfer und salpetersaurem Ammonium versetzten Stärkekleister hindurchzieht; diese beiden Salze bewirken eine schnellere Oxydation und ein leichteres Eindringen der Flüssigkeit.

Nach dem Stärken, das lauwarm vorgenommen wird, trocknet man die Waare in der Wärme ab und richtet sie für den Weißdruck durch Cylindriren her. Nach dem Färben in der Küpe wird das Zeug in einem lauwarmen Bade von Schwefelsäure von 2° B. gereinigt.

Es ist selbstverständlich, daß man die Reserve, statt sie auf weißen Grund zu drucken, auch auf einem hellblauen Grunde anwenden kann, wobei man eine hellblaue Zeichnung auf dunkelblauem Grunde erhält.

Lapisfabrikation. — Eine sehr interessante Anwendung der Reserven für das Küpenblau ist die, bei der man neben dem Indigblau nach Krappfarben oder irgend welche andere Farben herstellt. Diese Art Druck, Lapisfabrikation genannt, war längere Zeit sehr in Aufnahme, weshalb wir sie hier kurz besprechen wollen.

Man begreift leicht, daß, wenn ein Gewebe in der Küpe mit weißen Reserven blau gefärbt ist, es möglich ist, auf den weißen Stellen eine Dampffarbe oder einen Mordant einzupassen und das Befestigen und Färben des Mordants ganz so auszuführen, als wenn sich diese Präparate auf einem gewöhnlichen weißen Grunde befänden; diese Gattung Druckwaare bildet den gewöhnlichen illuminirten Grund. Sie hat für uns kein höheres Interesse als die gewöhnlichen gemusterten Druckwaaren. Das mehr oder weniger genaue Einpassen der neuen Farben in den blauen Grund hängt von der Sorgfalt ab, welche man auf das Gestech und den Druck anwendet. Ein sehr einfaches Mittel, einen rothen und gelben, vom Blau vollkommen umgebenen Druck zu erhalten, ohne daß das Auge den geringsten

Absatz oder Unregelmäßigkeit in der Färbung erkennen kann, ist folgendes: Angenommen, man fügt, anstatt einen gewöhnlichen weißen Reservagepapp aufzudrucken, essigsaures oder salpetersaures Blei hinzu, so wird bei der Passage durch die Küpe eine gewisse Menge Bleioxyd niedergeschlagen werden. Nach dem Blaufärben ist es ausreichend, das Gewebe anfänglich durch ein Bad von Schwefelsäure, darauf durch Kalk zu passiren, um das durch den Kalk der Küpe gefällte und hierauf in schwefelsaures Blei umgewandelte Bleioxyd zu zersetzen; schließlich färbt man in einem Bade aus chromsaurem Kalium, welches man mit Kalk sättigen kann oder nicht, und erhält hierdurch an Stelle der weißen Zeichnungen gelbe oder rothe, die vom Blau vollkommen eingefaßt werden.

Druckt man diese gelbe Reserve auf einfarbigen hellblauen Grund, färbt das Stück dann dunkelblau und nimmt es schließlich durch ein Bad von saurem chromsauren Kalium, so erhält man grüne, von dunkelblauem Grund umgebene Zeichnungen.

Man kann auch einen Reservagepapp aufdrucken, welcher die Bestandtheile der Rothbeize enthält. Nach genügendem Hängen in der Oxydationskammer färbt man in der Küpe, wäscht in fließendem Wasser aus, kuhkothet, um den Mordant vollkommen zu befestigen, und färbt schließlich mit Krapp. Auch hier wird das Roth genau vom Blau eingefaßt.

Vereinigt man je nach Erfordern der Zeichnung die Reserve unter Dunkelblau, die Reserve auf Hellblau und unter Dunkelblau, mit dem Gelbpapp und Rothpapp, so kann man viele sehr interessante Farbeneffekte hervorbringen. Außerdem bediente man sich früher einer Reserve unter dem Mordant und unter Blau, welche es gestattet, feinere und regelmäßigere weiße Dessins zu erhalten als mit der gewöhnlichen Reserve unter Blau. Ferner wendete man noch die Schwarzbeize an, bei welcher das Blau nicht ausgespart zu werden braucht, da der Zusatz von Küpenblau zum Krappschwarz den Farbenton noch mehr hebt.

Ausführlicheres über diesen ziemlich schwierigen Fabrikationszweig wolle man in den betreffenden Spezialwerken nachlesen, von denen wir besonders nennen: v. Kurrer, Druck- und Färbekunst (Bd. II, pag. 42 ff., „Die Lapisfabrikation") und Persoz, Traité de l'impression (Bd. IV, pag. 319 ff., „*Fonds bleus enluminés* [*Lapis*]"). — während wir hier nur einige der wichtigsten Rezepte zu diesen Reserven einfügen können.

Reserve für Dunkelblau:		für Mittelblau:
Wasser	4 Liter	4 Liter
Schwefelsaures Kupfer	1,25 Kilogr.	500 Gramm
Essigsaures "	500 Gramm	250 "
Salpetersaures "	875 "	500 "
Alaun	240 "	240 "
Pfeifenerde	2,125 Kilogr.	2 Kilogr.
Geröstete Stärke	1,250 "	1 "

Die Menge des salpetersauren Kupfers ist nicht gleichgiltig. Nimmt man zu wenig, so dringt die Farbe nicht durch und das Weiß wird unvollkommen, nimmt man zu viel, so fließt die Farbe in der Küpe.

Lapisrothpapp.

Rothbeize von 11° B.	12 Liter
Senegalgummi	2 — 3 Kilogr.
Pfeifenerde	4 — 6 "
Olivenöl	1 "
Schwefelsaures Kupfer	1 "
Salpetersaures Kupfer	500 "
Salmiak	1,5 Kilogr.

Lapisweiß.

Nr. 1.

Citronensaft von 15° B.	5 Liter
Citronensaft mit 1,5 Kilogramm Gummi auf 2 Liter verdickt	1,5 "
Schwefelsaures Kupfer	1 Kilogr.
Pfeifenerde	3 "

Nr. 2.

Wasser	2 Liter
Schwefelsaures Zink	1 Kilogr.
Pfeifenerde	725 Gramm
Senegalgummi	500 "
Salpetersaure Kupferlösung von 52° B.	0,12 Liter.

Weiß, Reserve unter dem Mordant und unter Blau für Umrisse.

Kaustische Natronlauge von 10° B. . . .	8 Liter
Wasser	0 —
Arsensaures Kalium	3,5 Kilogr.
Quecksilbersublimat	500 Gramm
Pfeifenerde	3 Kilogr.
Senegalgummi	1,5 „

Enlevage.

Wasser	2 Liter
Gelbes chromsaures Kalium	500 Gramm

Weiß, Enlevage auf blauem Grund.

Weinsäure	3 Kilogr.
Oxalsäure	250 Gramm
Geröstete Stärke	4 Kilogr.
Salpetersäure	500 Gramm
Wasser	4 Liter.

Man druckt kalt auf, rollt die Stücke noch feucht in ein rohes Tuch auf ein Haspel und zieht durch Kreidewasser, sobald das Weiß zum Vorschein kommt.

Enlevagen. — Die Anwendung der Reservepapps hat mehrere Uebelstände: 1) Man kann keinen Druck von sehr großer Feinheit herstellen, 2) sind starke Küpen erforderlich, um dem Fließen der Reserven vorzubeugen.

Beim Gebrauch von Enlevagen stellt man sich zuerst einen einfarbig blau gefärbten Grund her. Die Stärke der Küpe ist daher unwesentlich, und man kann die Bäder erschöpfen. Die Zerstörung des fixirten Indigo beruht stets auf der Anwendung energisch wirkender Oxydationsmittel, welche das unlösliche Indigblau in lösliches Isatin verwandeln. — Im Allgemeinen bedient man sich dazu der Chromsäure; wegen ihrer ungemein stark oxydirenden Kraft darf man sie einer Druckfarbe jedoch niemals im freien Zustand zusetzen, weil sie sofort auf das Verdickungsmittel einwirkt und durch dasselbe zu Chromoxyd reduzirt wird.

Um diesem Uebelstand vorzubeugen, klotzt man das Gewebe in saurem oder neutralem chromsauren Kalium und druckt nach dem Trocknen eine Farbe auf, deren wesentliche Bestandtheile Säuren sind,

so daß die Chromsäure erst durch diese auf dem Gewebe in Freiheit gesetzt wird.

Die Stärke der Chromsäurelösung muß in richtigem Verhältniß zur Intensität des Blau stehen; bei einem Mittelblau muß die Flüssigkeit fast gesättigt sein. Das Trocknen der geklotzten Stücke darf nicht an der Sonne erfolgen, da das Indigblau hier zu stark angegriffen werden würde.

Die Säure, welche man gewöhnlich anwendet, um die Chromsäure aus ihren Salzen abzuscheiden und ihre Einwirkung als Aetzbeize für die Farbe hervorzurufen, ist die Oxalsäure, welche mit Gummi, Dextrin oder Stärke und Zusatz von etwas Pfeifenerde verdickt wird; um das Fließen zu vermeiden, wendet man auch bisweilen noch Salpetersäure, Schwefelsäure und Weinsäure an. Die Entfärbung der von der Säure getroffenen Stellen erfolgt schnell, und man braucht das Zeug nachher nur durch ein Kreidebad zu nehmen, um den Ueberschuß der Säure zu sättigen.

Ein anderes Verfahren, das Indigblau mit Chromsäure topisch auszubeizen, besteht darin, daß man chromsaures Blei mit Stärkekleister oder irgend einem andern Verdickungsmittel vermischt aufdruckt und das Gewebe sofort durch ziemlich starke lauwarme Chlorwasserstoffsäure passirt. Bei diesem Verfahren ist es mehr das in Freiheit gesetzte Chlor, welches die Entfärbung des Indigblau bewirkt. — Das chromsaure Blei kann auch durch gefälltes Manganhydroxyd ersetzt werden.

Um sehr gute Enlevagen zu erhalten, kann man auch die oxydirende Kraft eines Gemisches von rothem Blutlaugensalz und Natronlauge benutzen. Man klotzt zu diesem Zweck das Gewebe in Ferridcyankalium, druckt eine Farbe auf, welche Natronlauge enthält, und dämpft die Waare. Dieses Verfahren hat vor allen andern den Vorzug, daß es weder das Gewebe noch den Grund verändert; wenn es nicht zu kostspielig wäre, würde es in jedweder Hinsicht allen andern Methoden vorzuziehen sein.

Bisweilen verbindet man auch die Enlevagen mit den Reserven. Druckt man zum Beispiel gleichzeitig auf hellblauem Grund erstens einen gewöhnlichen Reservepapp, zweitens denselben Papp mit Zusatz von saurem chromsauren Kalium und Chlorwasserstoffsäure, so erhält man nach dem Färben in der Küpe einen dunkelblauen Grund mit hellblauen (Reservage) und weißen Zeichnungen (Enlevage und Reservage). Eine derartige Farbe hält sich indeß nicht gut und kann nicht mit der Walze aufgedruckt werden.

Versetzt man die Reserve, welche Grün giebt (gelbe Reserve auf hellblauem Küpengrund) mit der hinreichenden Menge Salpetersäure, um die geringe Menge Blau zu zerstören, auf welche man das Gemisch aufdruckt, so erhält man ein gelb gemustertes Zeug.

Druckt man auf Küpenblau mit Grün durch Chromreserve eine sehr saure Farbe, so setzt diese auf allen Stellen, wo sie das Grün berührt, die Chromsäure in Freiheit, wodurch der Indigo zerstört wird; beim Auswaschen erhält man also Weiß; färbt man hingegen wieder in Chrom, so stellt man das Grün wieder her.

Verbindung des blauen Küpengrundes mit anderen Farbstoffen.

Küpengrün. — Verbindung von Indigblau mit Chromgelb. — Zu dieser Operation sind vier Küpen erforderlich. Die erste besteht aus 2 Liter basisch essigsaurem Blei von 45° B. und 2,5 Kilogramm Kalk auf die Kanne Wasser. Sie ist 3° B. stark.

Die zweite Küpe enthält reines Wasser.

Die dritte Küpe enthält Indigo und ist mit 7,5 Kilogramm Indigo angestellt.

Die vierte Küpe enthält chromsaures Kalium (5 Kilogramm saures chromsaures Kalium und 40 Liter Essig).

In der basisch essigsauren Bleiküpe erhält das Stück einen Zug von drei Minuten, worauf es in der zweiten ausgespült wird. Alsdann taucht man es fünf Minuten lang in die Blauküpe und spült es in der vierten Küpe aus, wodurch das Indigweiß oxydirt und das Grün hervorgerufen wird. Nach dem Grünfärben wird das Stück im Fluß geschweift, in den Waschrädern gewaschen und in einem zweiten Bade von saurem chromsauren Kalium gefärbt, wonach das Stück gewaschen und durch kalte kaustische Natronlauge (1 Liter Natronlauge von 10° B. pro Stück) genommen, hierauf abermals gewaschen und getrocknet wird. Die Stücke müssen gut zylindrirt werden.

Druckt man auf diesen grünen Grund eine saure Farbe, wäscht hernach mit Wasser oder nimmt durch Kalk und saures chromsaures Kalium, so erhält man nach der oben beschriebenen Methode weiße oder gelbe Zeichnungen auf grünem Grund.

Eine andere Art von grünem Grund erhält man, wenn man ein in der Küpe blau gefärbtes Gewebe mit essigsaurem Aluminium mordancirt und in Quercitron, Gelbbeeren oder Wau färbt. Klotzt man in saurem chromsauren Kalium, das mit essigsaurem Aluminium vermischt ist, und druckt nach dem Trocknen eine saure Farbe auf, welche den Indigo zerstört und den Mordant entfernt, so erhält man nach dem Gelbfärben einen grünen Grund mit weißen Zeichnungen.

Ersetzt man die Quercitronrinde durch Krapp, so erhält man ein schönes Braun.

Man begreift übrigens leicht, daß ein mordancirtes Küpenblau mit allen Farbstoffen gefärbt werden kann, welche sich durch Mordants befestigen lassen; man hat also viele Mittel, die blaue Farbe zu modifiziren.

Vereinigung des Indigo mit Manganbister. — Wir haben bereits im zweiten Buche des ersten Bandes (pag. 179) erwähnt, daß ein mit Manganbioxyd gefärbtes Zeug die merkwürdige Eigenschaft besitzt, eine größere Quantität Indigblau aufzunehmen, als es allein und unpräparirt aufnehmen würde. Man erhält so einen schwarzen Grund, auf welchem man weiße, braune und blaue Zeichnungen hervorbringen kann, indem man bald Reserven, bald Enlevagen anwendet, welche auf den einen oder den anderen Bestandtheil oder auf beide gleichzeitig einwirken. Man kann also erhalten:

Brauner Grund mit Reservedruck unter dem gewöhnlichen Blau giebt nach dem Färben in der Küpe einen schwarzen Grund mit braunem Muster; brauner Grund mit weißem Enlevagedruck (saures Zinnsalz) giebt nach dem Färben in der Küpe schwarzen Grund mit blauen Mustern; dasselbe Resultat erhält man, wenn man auf schwarzen Grund (in der Küpe gefärbtes Manganbraun) eine Enlevage für Braun aufdruckt.

Brauner Grund, Reservage unter Blau, mit Enlevage auf Braun, giebt Weiß; dasselbe Resultat erhält man, wenn man auf das Schwarz eine Säure aufdruckt. Im letzteren Falle zerstört das Manganbioxyd den Indigo, indem es selbst entfärbt wird.

Die auf diese Weise dargestellten Gattungen Druckwaare sind längere Zeit sehr in Aufnahme gewesen. Durch Vereinigung von Indigo mit Eisenhydroxyd kann man ähnliche Wirkungen hervorrufen, doch sind sie zum größten Theil weniger schön.

Was wir bisher über das Küpenblau gesagt, bezieht sich hauptsächlich auf Baumwolle. Bei Hanf- und Flachsgeweben, die im Allgemeinen geringere Verwandtschaft zu den Farben besitzen, darf man gewisse Vorsichtsmaßregeln nicht versäumen; so muß man das Gewebe stets mit einem salzhaltigen Kleister präpariren oder wenigstens vorher benetzen, übrigens sind es gewöhnlich nur einfache Operationen, welche man auf diesen Gewerbsfasern auszuführen hat.

Küpenfärberei von Wolle und Seide. — Das Koloriren von Wolle mit Indigblau geschieht stets durch Färben, d. h. in der Küpe. Viele Farben erfordern vorheriges Grundiren (pied de bleu),

d. h. Eintauchen in eine Indigküpe. Die Wolle wird im Allgemeinen nur als Garn gefärbt, seltner in Geweben, und im letzteren Falle erfolgt das Färben stets nur einfarbig ohne Reservagepapp. — Das Färben von Seide in der Küpe wird wenig angewendet. In beiden Fällen benutzt man nur warme Küpen (Waidküpe, Urinküpe, indische Küpe, deutsche Küpe u. s. w.).

Die Reduktion des Indigblau erfolgt hierbei durch eine eigenthümliche Gährung, welche man in einer alkalischen Flüssigkeit mit stickstoffhaltigen Körpern und solchen Substanzen hervorruft, welche reich an Zucker oder Kohlenhydraten sind. Bekanntlich verwandelt sich unter diesen Umständen der Zucker, namentlich wenn die Temperatur etwas hoch ist, unter Freiwerden von Kohlensäure und Wasserstoff in Buttersäure, wobei sich der nascirende Wasserstoff in einer solchen Küpe mit dem Indigblau verbindet und es in Indigweiß umwandelt, welches letztere sich alsdann in den vorhandenen Alkalien auflöst.

Nach den Arbeiten von Pasteur entsteht die Buttersäuregährung durch die Bildung von Infusorien (Bakterien), kleine zylindrische, an den Enden abgerundete Stäbchen, die sich mit steifem Körper oder unter schwacher Wellenbewegung gleitend vorwärts bewegen. Eine merkwürdige Erscheinung ist, daß diese Thierchen ohne Sauerstoff existiren und sich vermehren können, ja sogar so empfindlich gegen die kleinste Menge dieses Gases sind, daß sie sterben, sobald sie in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre gebracht werden. Sie sind also in einer Küpe von reduzirtem Indigo sehr erwünscht, wo Sauerstoff absolut ausgeschlossen bleiben muß.

Die als gährungsfähige Kohlenhydrate verwendeten Stoffe sind: Kleie und gemahlener Krapp; bisweilen gebraucht man sogar Runkelrübensyrup; stickstoffhaltige Substanzen finden sich im Waid in großer Menge, den man oft in ziemlich beträchtlichen Quantitäten den Gährungsküpen hinzusetzt; bei dem letzteren Produkt geht auch das Indigblau, welches es enthält, mit in Lösung. In der indischen, der Pottaschen-, Natron- und deutschen Küpe, bei welcher kein Waid angewendet wird, liefern der Krapp und die Kleie die proteïnhaltigen Stoffe.

Bei den Küpen, die mit gefaultem Urin angestellt werden, gelten ähnliche Bedingungen. Der Harn enthält gleichzeitig stickstoffhaltige Verbindungen, welche fähig sind, sich wie ein Gährungsmittel zu verhalten, und Ammoniak, welcher zur Auflösung des Indigo erforderlich ist.

Wer sich aufmerksam mit dem Studium der Gährungserscheinungen

beschäftigt hat, weiß, daß diese meist sehr verwickelt und daß sehr geringe Modifikationen nöthig sind, um den Verlauf der chemischen Reaktionen zu ändern oder gänzlich aufzuhalten. Man begreift also, daß das Anstellen der auf dem Prinzip der Gährung beruhenden Küpen nicht auf so sicheren und so feststehenden Grundlagen basirt, wie die Vitriolküpe, und daß häufig unvorhergesehene Unfälle sich der Arbeit eines unerfahrenen Färbers hindernd in den Weg stellen. Nur eine längere praktische Erfahrung in den Fabriken kann bei einer Operation zu sicherem Gelingen führen, welche die Theorie noch nicht völlig aufgeklärt hat und wo die reine Empirie häufig besser ist, als die gründlichste Gelehrsamkeit.

Gährungsküpen.

Waidküpe (Cuves au pastel, Pastel vat). — Die Küpe, in welcher man die färbende Flüssigkeit bereitet, hat 2 bis 2,5 Meter Durchmesser, ist 3 Meter tief und faßt ungefähr 6000 Berliner Quart Wasser. Man bringt hierein 100 Kilogramm guten zerkleinerten Waid, füllt hierauf die Küpe mit kochendem Wasser und setzt 10 Kilogramm Krapp, 3 — 4 Kilogramm Kleie und 4 Kilogramm gebrannten Kalk hinzu, der vorher gelöscht und in einen dünnen Brei verwandelt ist; bisweilen setzt man auch Wau hinzu. Nach dreistündiger Ruhe rührt man die Küpe zehn Minuten lang um und wiederholt diese Operation von drei zu drei Stunden. Nach und nach entwickelt sich ein eigenthümlicher ammoniakalischer Geruch und es bildet sich an der Oberfläche ein blauer Schaum oder blaue Blasen (Blume, fleurée, flower) mit dunkleren kupferglänzenden Adern; rührt man die Flüssigkeit an der Luft um, so nimmt sie schnell eine blaue Farbe an. An diesem Zeichen erkennt man, daß der im Waid enthaltene Indigo sich löst. Man fügt alsdann noch 10 Kilogramm mit Wasser zerriebenen Indigo hinzu und rührt um.

Wenn die Gährung zu lebhaft zu werden scheint, was man an der Gasentwicklung erkennt, so verlangsamt man sie durch Zusatz von Kalk; geht sie hingegen zu langsam, so vermehrt man die Menge der Kleie. Ein angenehmer, weder stechender noch fader Geruch und eine reichliche Blume sind die Kennzeichen eines guten Ganges.

Wenn man die Küpe zum ersten Male benutzt, so fallen die Farben weniger schön aus als später, indem die Wolle dem Bade gewisse fahle, braune oder gelbe Substanzen entzieht, welche in demselben aufgelöst sind und von dem Waid und dem Krapp, sowie von dem Indigo selbst herrühren. Die Wolle wird zwei Stunden lang

in die Küpe eingetaucht, herausgezogen, an der Luft vergrünt und gewaschen. 100 Kilogramm Wolle gebrauchen 8 bis 12 Kilogramm Indigo. Um den durch das Färben entzogenen Indigo wieder zu ersetzen und die Küpe im guten Stand zu halten, fügt man am Abend stets wieder Indigo und Kalk hinzu; nach einigen Monaten erschöpft man indessen das Bad ohne ferneren Zusatz und beschickt die Küpe mit neuem Material.

Eine andere Art Waidküpen wird fast wie die erstere angestellt, nur setzt man eine gewisse Menge Pottasche hinzu.

Eine Mischung von 200 Kilogramm Waid und 8000 Liter Wasser erhitzt man durch ein Schlangenrohr mit heißem Wasser bis auf 95° C.; nach einigen Stunden fügt man 6 Kilogramm Indigo, 8 Kilogramm Krapp, 2 Kilogramm Kleie, 4 Kilogramm Kalk und 2 Kilogramm Pottasche hinzu und rührt 45 Stunden lang von 3 zu 3 Stunden um, indem man die Gährung durch Zusatz von Kalk mäßigt. Wenn man an allen Merkmalen sieht, daß die Reduktion gut verläuft, so fügt man noch 6 Kilogramm Indigo und 1 Kilogramm Krapp hinzu, rührt um und läßt bis zum folgenden Tage stehen. Die Temperatur wird auf 40° bis 50° erhalten. An jedem Abend setzt man nach der Arbeit 1,5 Kilogramm Krapp und alle drei Tage 6 Kilogramm Indigo hinzu. Wenn diese Küpe gut in Stand ist, kann sie mehrere Monate lang in Thätigkeit bleiben.

Die Pottaschen- oder Natronküpe, indische Küpe, dient zum Färben von Wolle und Seide und wird mit Kleie, Krapp, Indigo und Pottasche angestellt. Der Indigo wird erst, nachdem man die Mischung von Wasser, Kleie, Krapp und Pottasche einige Zeit auf 90° erhitzt hat, hinzugesetzt; man erhält alsdann die Temperatur zwischen 30° und 40°, indem man ungefähr 48 Stunden lang von 12 zu 12 Stunden umrührt. Das Bad muß grünlich gelb mit kupferfarbenen Adern sein und eine Blume an der Oberfläche haben. Die gewöhnlich angewendeten Verhältnisse sind 8 Kilogramm Indigo, 12 Kilogramm Pottasche, 3,5 Kilogramm Kleie und 3,5 Kilogramm Krapp. Man unterhält die Küpe wie die vorhergehenden durch Zusatz von Alkali, Indigo und Krapp. Diese Küpen sind bequemer zu handhaben als die mit Waid und geben ihren Farbstoff leichter an die Faser ab; in derselben Zeit kann man drei- bis viermal mehr Wolle färben. Die in dieser Küpe gefärbten Zeuge verlieren nach Schubarth beim nochmaligen Waschen mit Seife und Alkalien weniger Pigment als die in Waidküpen gefärbten, welche gute Eigenschaft sich selbst nach längerer Küpendauer erhält. Andrerseits halten sie sich

nicht so lange und müssen nach Verlauf von 25 bis 30 Tagen neu angestellt werden. Indem sich die Pottasche mit dem Fette der Wolle sättigt, wird sie zum Auflösen des Indigo ungeeignet.

Die deutsche Küpe, welche heutzutage auch in den Färbereien von Nordfrankreich angewendet wird, ist noch vortheilhafter als die indische.

Das Küpenwasser wird auf 95° erhitzt, dann 20 Eimer Kleie, 11 Kilogr. Sodasalz, 5,5 Kilogr. Indigo und 2,5 Kilogr. gebrannter und gelöschter Kalk hinzugesetzt. Nach 12 Stunden, während welcher Zeit man die Temperatur zwischen 40° und 50° erhält, beginnt die Gährung unter Entwicklung von Gasblasen, die Flüssigkeit nimmt einen angenehmen scharfen Kleiegeruch an und färbt sich blaugrün.

Von Zeit zu Zeit setzt man Indigo, Sodasalz und Kalk in den oben angegebenen Verhältnissen und 3 bis 4 Kilogramm Runkelrübensyrup hinzu; nach drei Tagen ist die Küpe zur Arbeit fertig.

Die Anwendung von Soda statt der Pottasche ist wegen der größeren Billigkeit vorzuziehen. Die deutsche Küpe kann sehr lange (2 Jahre) in Thätigkeit bleiben.

Die Gährungsküpen, und hauptsächlich die mit Waid angestellten, sind gewissen Unfällen unterworfen; die beiden häufigsten rühren von einem Ueberschuß oder einer zu geringen Menge Kalk her. Im ersteren Fall, dem Scharf- oder Schwarzwerden der Küpe (Cuve rebutée, Thrown back) nimmt die vorher in gutem Zustand befindliche Küpe eine schwarze Farbe an, die Blume wird mattblau oder verschwindet vollständig, und der stechend ammoniakalische Geruch wird durch einen schwachen süßlichen ersetzt. Die Gährung wird durch Fällung der wirksamen Substanzen aufgehalten. Als Gegenmittel wird Eisenvitriol angewendet, welcher den Kalk als Gips fällt, während das Eisenhydroxydul den Indigo löslich macht.

Beim Durchgehen der Küpe (Cuve coulée) wird die Gährung zu heftig und geht in die faulende Gährung über. Die Flüssigkeit nimmt eine röthliche, fahlgelbe Farbe an, und ein hineingehängtes, mit Indigo blau gefärbtes Stückchen Tuch (Wächter) verliert seine Farbe in sehr kurzer Zeit. Das einzige Rettungsmittel ist, bis auf 90° zu erhitzen und Kalk hinzuzufügen. Wenn man hierdurch seinen Zweck nicht erreicht, wenn die Fäulniß nichtsdestoweniger fortschreitet, so ist die Küpe verloren.

In der Küpe befindet sich ein eiserner Ring, die Trift, über welchen ein Netz gespannt ist, damit die zu färbende Waare nicht mit dem Bodensatz in Berührung kommt. Beim Ausfärben nimmt man

die Blume ab und rührt am Morgen um. Flockwolle wird in ein engmaschiges Netz gethan und mit Stöcken untergetaucht; Gewebe werden mit eisernen Haken unter dem Flüssigkeitsspiegel hin- und hergezogen, Garne mit den Händen bearbeitet.

Das Eintauchen dauert 20 bis 25 Minuten. Beim Herausziehen aus der Küpe sieht das Zeug grünlichgelb aus; es oxydirt sich indessen schnell an der Luft und geht in Blau über. Dieses Eintauchen wird je nach der verlangten Farbe mehr oder weniger oft wiederholt; schließlich wäscht man zuerst mit angesäuertem Wasser und hernach in fließendem Wasser aus. Seide wird stets in der indischen Küpe gefärbt; das Blau ist aber niemals intensiv, so daß man besser Berliner Blau anwendet.

Neuerdings ist vorgeschlagen worden[1]), um die sogenannten warmen Küpen, Waidküpen, indische und deutsche Küpen zu ersetzen, das Indigblau durch Pektin und Pektinsäure bei gleichzeitigem Vorhandensein von Natron zu reduziren. Die pektinhaltigen Produkte finden sich im Pflanzenreiche ziemlich reichlich vor, hauptsächlich in der weißen Rübe (Stoppelrübe, Turnips Wasserrübe, Brassica Rapa), nächstdem im Marke der Kürbisse, Melonen, Aepfel und verwandter Früchte..

Drucken mit Indigblau.

Die nachfolgend besprochenen Methoden lassen sich nur auf Kattun anwenden.

Das sogenannte Pinselblau war der erste Versuch, das Indigblau zu drucken oder vielmehr topisch auf dem Gewebe aufzutragen. Statt das Zeug in die Indigküpe zu tauchen, wurde letztere zweckmäßig verdickt und das Zeug an einzelnen Stellen mit derselben gefärbt. Eine wesentliche Bedingung hierbei ist, daß die Küpe stark sein muß. Man bediente sich allgemein des Schwefelarsenik (rothen Auripigments) und des Natrons oder des Zinnoxyduls und Natrons.

Ursprünglich wurde das Präparat mit Pinseln aufgetragen, welche aus Bachweidenstäbchen bestanden, die an dem einen Ende zerdrückt waren. Man hat es auch versucht, mit Handdruckformen oder Walzen zu drucken; aber wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich das Präparat oxydirt, ist die Arbeit sehr schwer auszuführen.

---

[1]) Leuchs, Deutsche Industrie-Zeitung, 1865, pag. 396. — Baierisches Kunst- und Gewerbeblatt, 1865, pag. 714. — Polytechnisches Centralblatt, 1865, pag. 1592. — Polytechnisches Notizblatt, 1865, pag. 277.

Die Fayenceblau- oder Englischblau-Färberei war längere Zeit sehr gebräuchlich; sie verdient wegen der Schwierigkeiten, welche sich dem gleichmäßigen Gelingen der Operation hindernd in den Weg stellen, unseren Afmerksamkeit, obwol sie fast ohne sonstiges Interesse ist.

Das Verfahren ist sehr einfach. Der Indigo wird zu einem unfühlbaren Pulver verrieben, verdickt und mit der Walze oder der Handdruckform aufgedruckt. Nach dem Trocknen scheint das Gewebe je nach der Menge des angewendeten Farbstoffs mehr oder weniger dunkel gefärbt zu sein; allein die Farbe haftet nur so lose an dem Zeuge, daß sie bei ganz gelindem Waschen mit dem Verdickungsmittel selbst heruntergespült würde; es handelt sich also nun darum, den Indigo topisch zu reduziren und aufzulösen, damit er in die Faser eindringen und sich dort infolge der eintretenden Oxydation festsetzen kann; dies alles muß jedoch so vorsichtig ausgeführt werden, daß die Farbe nicht fließt und die Zartheit und Reinheit der Umrisse des Musters beeinträchtigt.

Die Reduktion des Indigo erzielt man durch ein abwechselndes Hindurchnehmen des bedruckten Gewebes durch drei Küpen; diese enthalten: die erste gelöschten Kalk, die zweite Eisenvitriol, die dritte Natronlauge. Schließlich nimmt man das Zeug durch ein Bad von Schwefelsäure, welche das Eisenoxyd entfernt, das Indigweiß fällt und seine Oxydation beschleunigt.

Der Erfolg hängt von der Zusammensetzung der aufgedruckten Farbe und hauptsächlich auch von der Stärke der Küpen und der Zeitdauer des Eintauchens ab.

Man benutzt sechs Küpen, nämlich:

Zwei Küpen mit Kalk, deren jede 12,5 Kilogramm Kalk enthält; eine Küpe mit Vitriol (krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul) von 7° B., eine Küpe mit kaustischer Natronlauge, 14° B. stark; eine Küpe mit Schwefelsäure von 500 Gramm Schwefelsäure auf das Maß Wasser, schließlich eine Küpe mit reinem Wasser. [1])

---

[1]) Zusammensetzung der Druckfarbe.

I. Stammfarbe:

Gepulverter Indigo .	4 Kilogr.
Essigsaures Eisen .	10 Liter
Schwefelsaures Eisen	1 Kilogr.
Wasser	10 Liter
Senegalgummi . .	6 Kilogr.

Man schlägt durch ein Sieb, läßt einige Zeit absetzen, dekantirt und rührt jedesmal um, wenn man sie gebraucht.

Man verwendet hauptsächlich Karakas-Indigo, obwol dieser weniger reich an Farbstoff ist als der Bengalische, denn er läßt sich zu einem zartern Pulver zerreiben und giebt einen feineren Brei.

Man läßt das Zeug eine Viertelstunde in der ersten Kalkküpe einweichen, indem man dem Stück eine leichte Bewegung von oben nach unten giebt, läßt es alsdann eine Viertelstunde ruhig in dem schwefelsauren Eisen liegen, eine Viertelstunde in der zweiten Kalkküpe, eine Viertelstunde in der Vitriollösung, fünf Minuten in kaustischer Natronlauge und behandelt die Stücke schließlich eine halbe Stunde lang mit der Schwefelsäure, indem man stark ausschwänkt.

Jeder Kalkküpe fügt man auf das Stück 2 Kilogramm, der Vitriolküpe auf jedes Dutzend Stücke 50 Kilogramm schwefelsaures Eisen hinzu. Nach je 5 Stücken wird die Natronküpe durch Zusatz von 12 Kilogramm kaustisch gemachtes Sodasalz verstärkt; die Säureküpe erhält nach je 5 Stücken einen Zusatz von 25 Kilogramm Säure und muß erneuert werden, wenn sie schmutzig ist. Die andern Küpen werden ebenfalls gereinigt, wenn der Bodensatz so stark wird, daß er bei der Arbeit hindert.

Als wesentliche Bedingungen empfiehlt Ed. Schwartz: 1) daß die Lauge vollkommen kaustisch ist und eine mittlere Stärke von 14° B. hat; 2) daß die Eisenvitriolküpe neutral ist. Zu diesem Zweck läßt man sie einige Zeit mit alten Eisenfeilspänen kochen.

Auf die Theorie der hierbei stattfindenden Vorgänge brauchen wir wol nicht näher einzugehen. Man hat im allgemeinen die Bestandtheile einer Vitriolküpe, ausgenommen, daß das Natron einen Theil des Kalks ersetzt.

Nachdem die Stücke in der Schwefelsäureküpe behandelt sind,

II. Farbe für Walzendruck	1	2	3	4
Stammfarbe	1	1	3	4
Essigsaures Eisen von 7° (enthält 700 Gramm Gummi im Liter)	2	½	½	½
Gummiwasser (600 Gramm im Liter)	16	2½	½	½

Diese Verhältnisse können übrigens je nach der gewünschten Nüance auf vielfache Weise variirt werden.

Von Zeit zu Zeit muß die Farbe umgerührt werden, weil der Indigo das Bestreben hat, sich zu Boden zu setzen.

Wenn mehrere Blau aufeinander fallen, so muß der Drucker vermeiden, nach dem ersten Modelabschlag zu viel Farbe zu geben, um nicht die darunter liegende Farbe aufzulösen.

Man läßt die Farbe erst auf dem Zeuge antrocknen, bevor man färbt, damit das essigsaure Eisen Zeit hat, sich zu oxydiren; der Indigo haftet alsdann stärker an dem Zeuge fest und ist nicht so leicht dem Loslösen in der Kalkküpe unterworfen. Ohne diese Vorsichtsmaßregel nimmt die Farbe ein schäbiges Aussehen an.

werden sie zuerst in einem Bottich, dann im fließenden Wasser ausgewaschen und eine Nacht hindurch in einem Schwefelsäurebade von 1° B. eingeweicht, um die letzten Spuren Eisenoxyd, welche noch auf der Faser haften geblieben sind, fortzuschaffen. Man spült alsdann in Wasser aus und giebt ein Seifenbad von 40° R.

Man kann unter Fayenceblau leicht mittelst einer oxydirenden Farbe reserviren, z. B. mit chromsauren und Kupfersalzen, welche die Reduktion des Indigblau verhindern. Ebenso lassen sich Enlevagen mit demselben Erfolg wie auf Küpenblau anwenden; da man indessen das Fayenceblau aufdruckt, d. h. nur einzelne Stellen färbt, so haben die Enlevagen und Reserven hier keine so große Bedeutung wie beim Küpenblau.

Fayencegrün erhält man, wenn man zu der Farbe Zinnchlorid und salpetersalzsaures Zinn hinzufügt. Die Befestigung des Blau geschieht wie oben angegeben, nur läßt man das Stück nicht länger als zwei Minuten in der Natronlauge und fünf Minuten im Säurebad, damit nicht der Zinnmordant aufgelöst wird. Nach dem Waschen wird in Quercitron gefärbt.

30. Zeugprobe. Fayenceblau.

Aecht- (Solid-) Blau und Grün. — Das Aechtblau ist die einzige heutzutage angewendete Methode, den Indigo durch Aufdruck zu befestigen. Es ist weniger schön und dunkel als das Fayenceblau, hat aber den Vortheil, daß es sich leichter darstellen läßt und folglich weniger kostspielig ist. Trotzdem erfordert es eine ziemlich lange Arbeit und kann nur mit einer kleinen Anzahl von Farben gleichzeitig ausgeführt werden.

Das Verfahren besteht darin, daß man in einer Küpe gefälltes Indigweiß als verdickten Brei aufdruckt, es auf dem Gewebe durch ein alkalisches Bad (Kalk oder Natron) auflöst und es wiederum durch Oxydation fällt, sobald es in die Faser eingedrungen ist. Es ist also ein Fayenceblau, abgesehen von der Reduktion, welche vor dem Druck stattfindet, wodurch also auch die Eisenvitriolküpe entbehrlich wird.

Da das Indigweiß sich zu leicht verändert, als daß es mit Erfolg aufgedruckt werden könnte, so fällt man es gewöhnlich mit Zinnhydroxydul, wodurch es haltbarer wird und sich nicht so schnell wieder oxydirt.

Die Zinnindigoverbindung, auch reduzirter Zinnindigo genannt, wird dargestellt, indem man in den klaren Theil einer starken

Vitriolküpe eine saure Lösung von Zinnchlorid gießt und den Niederschlag, soviel als möglich vor dem Zutritt der Luft geschützt, in Spitzbeuteln von weißem Schafwolleutuch sammelt. Besser noch ist es, eine starke Küpe mit Zinn darzustellen, indem man eine Mischung von Indigo, kaustischer Natronlauge und Zinnchlorür erhitzt und sie durch Chlorwasserstoffsäure fällt.

Der Niederschlag wird mit Gummiwasser vermischt und bisweilen noch mit Zinnsalz versetzt, um die Oxydation zu verhindern, weil es von großer Wichtigkeit ist, die Umwandlung des Indigweiß in Indigblau vor dem Drucken zu verhindern, da ein solches Indigblau nicht mehr haften würde. Ebenso muß man sich nach dem Druck beeilen, das Indigweiß aufzulösen, damit dasselbe in die Faser eindringen kann; es ist hierzu ausreichend, die Stücke durch Kalkmilch zu nehmen. Die Zinnverbindung wird sofort zersetzt, der Farbstoff vereinigt sich mit dem Kalk und die Farbe der Verbindung geht aus dem schmutzig Grauen ins Apfelgrüne über. Das Indigweiß wird augenblicklich löslich und zieht in die Fasern ein, indeß der überschüssige Kalk und das Verdickungsmittel sowie die von der Faser ausgeübte Anziehungskraft jedwedes Fließen verhindern.

Nach dem Behandeln mit Kalkmilch werden die Stücke in der Wasserküpe abgeschweift und eine Stunde lang in den Fluß eingehangen, worin die Reoxydation beginnt, durch welche das Indigblau auf der Faser unlöslich zurückbleibt. Schließlich passirt man das Zeug noch durch Schwefelsäure, um den Kalk zu entfernen und wäscht es aus.

Setzt man zu der Farbe ein Eisenoxydulsalz, so wird durch die Kalkmilch Eisenhydroxydul gefällt, welches sich im fließenden Wasser höher oxydirt; giebt man danach anstatt des einfachen sauern Bades ein angesäuertes Bad von gelbem Blutlaugensalz, so erhöht sich durch Bildung von Berliner Blau die Intensität der Farbe, welche stets nur gering ist.

Bisweilen ersetzt man die Kalkmilch durch eine Küpe, welche kochendes Wasser und Sodasalz (10° B.) enthält, und wäscht in einer zweiten Kufe mit Wasser aus, in welchem saures chromsaures Kalium aufgelöst ist. — Man läßt das Stück fünf Minuten lang in der ersten Küpe, spült es fünf Minuten in der zweiten und bringt es eine Stunde lang in den Fluß, wonach man es durch ein Seifenbad von 60° R. nimmt; wenn das Blau fließt, so setzt man noch etwas Wasser zu der ersten Küpe hinzu.

31. Zeugprobe. Aechtblau.

Aechtgrün erhält man, wenn man der Druckfarbe ein Bleisalz hinzusetzt. Das Bleioxyd wird durch das Durchnehmen in Kalk und Schwefelsäure befestigt, wobei sich schwefelsaures Blei bildet; letzteres braucht alsdann nur auf die gewöhnliche Weise in Chromgelb oder Chromorange verwandelt zu werden.

Befestigung des Indigblau durch Dämpfen. — Das Aechtblau schließt nicht, wie das Fayenceblau, die gleichzeitige Befestigung mancher anderen Farben aus; so kann man gleichzeitig Chromgelb und Chromorange, ja sogar durch Mischung Aechtgrün herstellen. Ebenso ist es gelungen, die Darstellung von Catechu- und Krappartikeln und das Applikationsschwarz damit zu verbinden; alle diese Methoden erfordern indeß große Sorgfalt. Es wäre daher vortheilhaft, wenn man ein Mittel fände, das Indigblau wie eine Dampffarbe zu befestigen, d. h. eine Verbindung zu entdecken, welche es gestattete, das Indigblau aufzudrucken und dasselbe im Augenblick unter dem Einfluß des Wasserdampfes löslich zu machen. Ein alkalisches Reduktionsmittel, welches nicht in der Kälte, sondern nur in der Wärme während des Dämpfens einwirkte, würde diesen Zweck erfüllen.

Vor Kurzem hat man den Versuch mit einer Mischung von Traubenzucker, Natron und Indigo gemacht, doch ohne günstigen Erfolg. Man erhält hierbei nach dem Dämpfen stets nur einen grauen unregelmäßigen Farbenton. Möglicherweise übt die Apoglucinsäure, welche sich bei der Einwirkung des Alkalis auf die Glukose bildet, diesen ungünstigen Einfluß aus.

E. Schlumberger hat in dieser Richtung umfassende Versuche angestellt. Nach seinen Mittheilungen ergiebt das nachstehende Verfahren hinsichtlich des Farbentons die am meisten zufriedenstellenden Resultate: Zinnhydroxydul reduzirt bei Anwesenheit eines Alkalis das Indigblau schon in der Kälte; bei einer derartigen Mischung tritt also derselbe Fall ein, wie bei dem Pinselblau.

Ersetzt man jedoch das Alkali durch Cyankalium, so sind die Umstände ganz andere; es erfolgt nämlich die Auflösung des Indigo erst durch Zersetzung des Cyankaliums durch die Wärme.

Die passendsten Verhältnisse sind:

Mit Wasser zerriebener Indigo von 20 Prozent	16	Theile
Cyankalium	16	"
Gefälltes, ausgewaschenes Zinnhydroxydul .	16	"
Gummiwasser	52	"

Diese Farbe ist zu theuer (5 Th. Cyankalium auf 1 Th. Indigo); sie fließt sehr leicht und kann nicht mit Farben aufgedruckt werden, welche

saure Dämpfe entwickeln. — Uebrigens wollten wir durch Veröffentlichung der Mittheilung diese Vorschrift nicht als ein in der Technik zur Befestigung des Indigo mit Dampf verwendbares Rezept geben, sondern sie soll nur gewissermaßen als Fingerzeig dienen, auf welchem Wege eine Lösung dieser Frage möglich scheint.

Das vorstehende Blau kann ein sehr schönes ächtes Grün geben, wenn man es mit dem Sacc'schen Cadmiumgelb mittelst unterschwefligsaurem Natrium verbindet. Er widersteht allen Operationen beim Krappfärben.

Wir erwähnen schließlich noch, daß bei der mercerifirten Pflanzenfaser (durch Natronlauge nach der Mercer'schen Methode zusammengezogen) die Nüancen intensiver und lebhafter werden als auf nicht präparirtem Zeuge.

Man erkennt das Indigblau auf gefärbten oder gedruckten Stoffen an der etwas trüben Nüance, an seiner Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien und nicht oxydirende Säuren, während die Farbe durch Einwirkung von Chlor, Salpetersäure und Chromsäure zerstört wird. Eine frisch bereitete Lösung von Zink in schwefliger Säure entfärbt das Blau.

Taucht man ein mit Indigo blau oder grün gefärbtes Zeug in eine warme alkalische Lösung von Zinnhydroxydul, so entfärbt es sich, während die Flüssigkeit die Eigenschaft erlangt, sich an der Luft zu bläuen. Bei Behandlung eines derartigen Gewebes mit rauchender Schwefelsäure löst es sich auf; setzt man Wasser hinzu und filtrirt, so erhält man eine blaue Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Sächsischblau zeigt.

Anwendung der Sulfoderivate des Indigo.

Die Sulfindigsäure und die Sulfopurpursäure haben zur Pflanzenfaser keine Verwandtschaft, selbst wenn sie albuminirt ist.

Bisweilen wendet man das Sächsischblau auf Baumwolle an, nachdem man den Ueberschuß der Schwefelsäure durch essigsaures Blei gesättigt hat[1]) (sogenannte essigsaure oder schwefelessigsaure Indigolösung), jedoch nur bei Applikationsfarben, welche nicht gewaschen werden dürfen.

Die Sulfindigsäure und die Sulfopurpurinsäure verhalten sich gegen Wolle und Seide nicht vollkommen gleich.

Die direkte Verwandtschaft der Sulfindigsäure für die thierische

[1]) Eine äquivalente Menge Essigsäure wird in Freiheit gesetzt.



Faser ist durch gewisse Bedingungen beschränkt. So lange diese Säure mit überschüssigem Alkali verbunden oder selbst nur als neutrales Salz in der Lösung enthalten ist, färbt sie Wolle nicht. Diese Eigenthümlichkeit läßt sich aus dem Verhalten des Indigblau auf Wolle erklären, welches durch Alkalien auch nach der Befestigung aufgelöst wird. Auf diese Weise kann man sich leicht ein gereinigtes Blau darstellen, das unter dem Namen abgezogenes Blau (Bleu distillé) bekannt ist.

Obwol sich die Sulfindigsäure direkt mit der Wolle verbindet, so ist es doch besser, diese vorher durch Mordants (Zinnoxyd, Thonerde) zu präpariren. Das Färben muß stets in einem stark sauren Bade erfolgen, und je größer der Säureüberschuß ist, um so lebhafter werden die Farben ausfallen und um so schneller wird man sie erhalten.

Ehemals bediente man sich des sogenannten Sächsischblau oder des schwefelsauren Indigo (mit Wasser verdünnte Lösung in Schwefelsäure); gegenwärtig verwendet man mehr den Indigocarmin, bisweilen auch für den Zeugdruck die essigsaure Indigolösung.

Das Färben der Wolle mit Indigocarmin hat keine Schwierigkeiten; man braucht sie nur in einem kochenden Bade durchzuarbeiten, welches Carmin und Alaun mit oder ohne Zusatz von Weinstein enthält, da die Farbe durch den Alaun etwas mehr Haltbarkeit gewinnt. Die blauen Farben widerstehen der Einwirkung von warmen alkalischen Flüssigkeiten nicht so gut, wenn sie mit Sulfindigsäure gefärbt sind, welche durch Anwendung eines Ueberschusses von rauchender Schwefelsäure (mehr als das 12fache vom Gewichte des Indigo) erhalten ist, namentlich wenn man in der Wärme arbeitet (Camille Koechlin).

Die Seide pflegt man vorher mit Alaun zu präpariren.

Die Sulfindigsäure bildet einen wesentlichen Bestandtheil vieler gemischten Farben, wie Grün, Grau, Violet, Schwarz u. s. w.

Die große Leichtigkeit, mit welcher sie sich befestigen läßt, macht ihre Anwendung sehr bequem. Beim Zeugdruck verfährt man ebenso wie beim Färben.

Um den Farbstoff zu fixiren, genügt es, die Lösung des Indigocarmins oder die essigsaure Indigolösung schwach mit Oxalsäure anzusäuern, mit Gummi zu verdicken und, wenn man will, etwas Alaun hinzuzusetzen und zu dämpfen. Auch der Indigocarmin wird zur Herstellung vieler gemischten Farben verwendet. Er mischt sich sehr gut mit Dampfgelb und Dampfrosa und giebt grüne, graue, violette und Modefarben, welche man beliebig verändern kann. Außerdem

setzt man ihn noch zu vielen Dampffarben auf Wolle zu, um diese mehr oder weniger zu modifiziren und die verschiedenartigsten Farbentöne zu erzeugen.

Es ist sehr leicht, den Farbstoff auf den Geweben zu erkennen, da man ihn durch ein warmes alkalisches Bad (Sodasalz) abziehen kann, welches ihn aufnimmt, und er durch Chlor, Oxydationsmittel, schwefligsaure Zinklösung und konzentrirte kaustische Natronlösung entfärbt wird, hingegen in Säuren haltbar ist.

Haeffely[1]) hat die Aufmerksamkeit der Färber auf die Farben gelenkt, welche man durch Anwendung von Purpurschwefelsäure (Phönizin) und purpurschwefelsaurem Natrium (rother Indigocarmin) erhalten kann.

Färbt man Wolle in einem schwach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Bade von purpurschwefelsaurem Natrium, so erhält man ganz andere Nüancen, als unter den günstigsten Umständen mit dem blauen Indigcarmin, indem das erzeugte Blau dem Küpenblau höchst ähnlich ist. Passirt man aber die auf solche Weise blau gefärbte Wolle durch ein alkalisches Bad, so erhält man je nach der Stärke des Alkalis sehr schöne violette und rothe Farbtöne, welche ächter sind als das mit Orseille dargestellte Roth und Violet.

Wenn man Indigopurpur auf Zeuge aufdruckt und dämpft, so treten nach den Beobachtungen von Camille Koechlin je nach dem angewendeten Gewebe merkwürdige Veränderungen ein. Die nach dem Aufdrucken violette Nüance bleibt auf Baumwolle nach dem Dämpfen unverändert; auf Wolle hingegen wird der nach dem Aufdrucken violette Farbton durch das Dämpfen blau, und dieses Blau läßt sich nicht mehr in Violet zurückführen. Diese Farbenveränderung wird wahrscheinlich durch die schweflige Säure hervorgebracht, welche die für das Drucken gebleichte Wolle enthält; diese Säure wirkt aber hier nicht reduzirend, denn bei Anwendung einer Druckfarbe, welcher oxydirende Substanzen zugesetzt wurden, erhält man dasselbe Resultat.

Auf nicht geschwefelter Wolle verändert sich der Indigopurpur viel weniger, liefert aber nicht die lebhaften Nüancen, welche man beim Färben erhält. — Auf Baumwolle widerstehen die purpurschwefelsauren Salze viel weniger dem Waschen als die indigblauschwefelsauren, mögen jene unter dem Einfluß von Säuren, Salzen oder Alkalien be-

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXIV, pag. 321. Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXXIX, pag. 224. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXI, pag. 505. — Chemical Gazette, 1854, pag. 79.

festigt sein; auch sind die sulfopurpursauren Salze zum Drucken auf halbwollenen Stoffen weniger geeignet als die verwandten Verbindungen, da die Nüancen nicht gleichmäßig ausfallen.

Chinesisches Verfahren, Blau zu färben.[1])

(Nach Natalis Rondot.)

Die Chinesen nennen die Pflanzen, welche den Indigo liefern, Lan oder Län und unterscheiden fünf verschiedene Spezies. Die blaue Farbe, welche man daraus darstellt, heißt Lan-tien. Die verschiedenen Arten gehören der Familie der Akanthaceen, der Asklepiadeen, der Polygoneen, der Cruciferen (Isatis) und der Leguminosen (Indigofera) an.

Die frischen Blätter des Lan werden zum Hellblaufärben verwendet. Man spült zu diesem Zweck die Zeuge in kaltem Wasser aus, läßt sie an der Sonne trocknen und taucht sie in ein warmes Bad der Lanblätter, in welches man etwas Zitronensaft hineingegeben hat.

Man stellt den Indigo aus den Blättern der Lanpflanze nach dem Mazerationsverfahren und durch Schlagen der Flüssigkeit dar. Dieser Indigo kommt bald in Broden, bald als flüssiger Teig in den Handel.

Literatur über Indigo.

Dingler's polytechnisches Journal:

Bd. IX, pag. 398; Analyse des Indigo. — Bd. XIII, pag. 85; Crum, Ueber gewisse Substanzen, welche sich mittelst Schwefelsäure aus dem Indigo erzeugen lassen. — Bd. XVI, pag. 230; Dalton, Ueber Natur und Eigenschaften des Indigo. — Bd. XXV, pag. 482; Berzelius, Untersuchungen über den Indigo. — pag. 534; Chevreul, Untersuchung des käuflichen Indigo. — Bd. XXXIV, pag. 76; Ueber den Indigo von Cayenne. — Bd. XXXVI, pag. 172; Analyse des Indigo. — pag. 397; Bereitungsart des Indigo in China. — Bd. XXXVIII, pag. 448; Plagne, Ueber Kultur der Indigo-Arten und Bereitung des Indigo. Bd. XXVII, pag. 77; Ueber Indigsäure und Indigharz. — Bd. XXXIX, pag. 156; Reduktion des Indigo mit salzsaurem Mangan. — Bd. XLI, pag. 156; Ueber die Ausziehung des Indigo aus blau gefärbtem Tuche. — Bd. XLII, pag. 219; Neue Art von Indigo. — Bd. LI, pag. 158; Verbesserte Methode, den Waid zuzubereiten. — Bd. LIX, pag. 236; Ueber die Wiedergewinnung des Indigo aus den damit gefärbten Substanzen. — Bd. LXIII, pag. 157; Ueber die Zusammensetzung des Indigo. — Bd. LXVII, pag. 213; Schwartz, Ueber das Barasatgrün oder den olivengrün gefärbten Indigo aus Kalkutta. — Bd. LXXI, pag. 402; Ueber Indigo aus Färbeknöterich. — Bd. LXXII, pag. 44; Schwartz, Versuche,

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XXIV, pag. 335.

Indigo aus Färbeknöterich darzustellen. — Bd. LXXIV, pag. 147; Ueber den Zustand, in welchem der Indigo in den Blättern des Färbeknöterichs enthalten ist, von Robiquet. — Bd. LXXVIII, pag. 407; Ueber die Kultur des Waid. — Bd. LXXX, pag. 399; Bd. LXXXII, pag. 153; Ueber die Gewinnung des Indigo aus dem Polygonum tinctorium. — Bd. LXXXIV, pag. 369; Schlumberger, Prüfung des käuflichen Indigo. — Bd. LXXXVI, pag. 306; Verfahren, den Farbstoff des Indigo darzustellen und die Indigosorten auf ihren Gehalt an solchen zu prüfen, von Fritsche. — Bd. XCI, pag. 223; Krause, Indigo aus alten Bodensätzen wiederzugewinnen. — Bd. XCIV, pag. 159; Anstellung der Indigo-Waidküpe mit Runkelrübenzuckersyrup. — Bd. XCVII, pag. 158; Anwendung der Blätter des gemeinen Wegwartes zur Indigodarstellung. — Bd. LXXXVII, pag. 318; Verfahren, den Indigo zu sublimiren. — Bd. CIII, pag. 123; Ueber das Küpenblau-Färben der Zeuge, von Chevreul. — Bd. CIV, pag. 237; Ueber die Eigenschaften der ätzenden Alkalien, das Indigblau (auf Zeugen) bei Gegenwart von rothem Blutlaugensalz zu zerstören. — Bd. C, pag. 159; Violetter Indigo. — Bd. CXIV, pag. 139; Ueber eine einfache und sichere Indigoprobe. — Bd. CXXIII, pag. 164; Verfahren, dem Indigoblau auf den Geweben eine größere Lebhaftigkeit zu ertheilen, von Guillouet. — Bd. CXXVIII, pag. 236; Küpenblauer Grund mit Weiß und Roth, das letztere dargestellt durch Aufsätzen eines Mordants und Ausfärben in Garancin. — Bd. CXXIX, pag. 224; Häffely, Ueber die Anwendbarkeit des purpurschwefelsauren Natrons oder rothen Indigocarmins zum Färben der Wolle und Seide. — Bd. CXIX, pag. 114; Bolley's Verfahren, den Gehalt an Indigblau zu bestimmen; pag. 369, Verfahren, Indigocarmine darzustellen, von Watson. — Bd. CXXI, pag. 228; Verfahren, Sächsischblau zu bereiten, von Marnas. — Bd. CXXIII, pag. 375; Prüfung von Indigo, von Lindenlaub. — Bd. XXVI, pag. 304; Indigo-Kultur im Kaukasus. — Bd. CXXVIII, pag. 208; Penny, Werthermittlung des Indigo. — Bd. CXXXV, pag. 397; Pohl, Nachweisung der Stärke in Indigo. — Bd. CXXVII, pag. 319; Verfahren, den Manilla-Indigo zu reinigen, von Peter. — Bd. CXXIX, pag. 288; Gros-Renaud, Ueber die Wirkung des Natrons auf die Verbindungen des Indigo mit Schwefelsäure. — Bd. CXXXII, pag. 363; Mohr, zur Indigometrie. — Bd. CXLI, pag. 128; Hartmann, Darstellung von Indigodampfblau. — Bd. CL, pag. 318; Ward, Verfahren, den Indigo zum Behufe des Färbens und Druckens zu reduziren. — Bd. CLII, pag. 159; Färben der Zeuge in der Vitriolküpe mit Ersparung von Indigo auf der Rückseite. — Bd. CXLVI, pag. 362; Ueber das Indigweiß, von Löwenthal. — pag. 366; Bolley, Darstellung und Anwendung von Indigpurpur. — Bd. CLXI, pag. 231; Boilley's Darstellung des purpurschwefelsauren Natrons zum Färben der Seide und Wolle. — Bd. CLXII, pag. 282; Leonhardt, Indigo mittelst fein zertheilter Metalle zu reduziren. — Bd. CLIX, pag. 302; Heldt, Ueber das Bleichen des Indigoblaus und des Isatins. — Bd. CLX, pag. 392; Pohl's Verfahren, das Auswittern des trocknen Indigocarmins zu verhindern. — Bd. CLXIV, pag. 160; Neue Indigoquelle. — Bd. CLXIX, pag. 319; Leese, Färben mit Indigo. — Bd. CLXXV, pag. 300; Erdmann, Ueber die Prüfung des Indigo. — Bd. CLXXX, pag. 79; Bolley, Ueber einen gelben krystallinischen Farbstoff im Indigo. — Bd. CLXXXII, pag. 29; Stahlschmidt, Reduktion des Indigblaus mit Zinkstaub. — Bd. CLXXIX, pag. 457; Ulgreen, Bestimmung des Indigotins. — Bd. CLXXXIII, pag. 333;

Knop, Ueber Reduktion des Indigo mit Zinkstaub. — Bd. CLXXXV, pag. 66; Rösler, Ueber die Fabrikation des Indigocarmins.

Annalen der Chemie und Pharmacie: Bd. XLV, pag. 19, 27. — Bd. XLVIII, pag. 253, 261, 341. — Bd. LXXV, pag. 242. — Bd. CXV, pag. 297. — Bd. CXX, pag. 1. — Bd. CXXXVI, pag. 96. — Bd. CXL, pag. 1, 295.

Poggendorff's Annalen für Physik und Chemie: Bd. X, pag. 126. — Bd. XCVII, pag 86. — Bd. CIV, pag. 300. — Bd. CXXVIII, pag. 461.

Journal für technische und ökonomische Chemie: Bd. VIII, pag. 188. — Bd. LI, pag. 60.

Journal für praktische Chemie: Bd. X, pag. 222. — Bd. XXI, pag. 65, 157, 167, 196. — Bd. XXVI, pag. 217, 224. — Bd. LXI, pag. 505. — Bd. LXII, pag. 208. — Bd. LXXIV, pag. 99, 174. — Bd. XCI, pag. 87. — Bd. XCII, pag. 485.

Polytechnisches Centralblatt: 1856, pag. 229. — 1864, pag. 897. — 1865, pag. 119, 1578, 1592.

Chemisches Centralblatt: 1853, pag. 230. — 1858, pag. 226. — 1864, pag. 551. — 1865, pag. 1064.

Comptes rendus de l'Académie des sciences: Bd. VI, pag. 667; Bd. VII, pag. 123, 660, 703, 741, 763, 772, 806, 819, 1027, 1127. — Bd. VIII, pag. 365, 565, 918. — Bd. IX, pag. 191, 223, 514, 774. — Bd. X, pag. 204. — Bd. XI, pag. 530. — Bd. XII, pag. 537. — Bd. XIII, pag. 85, 447, 483, 586, 921, 966, 1157. — Bd. XIV, pag. 490. — Bd. XV, pag. 738. — Bd. XVIII, pag. 565, 282, 707, 786, 1132. — Bd. XXVI, pag. 601.

Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. IV, pag. 118. — Bd. X, pag. 413, 425. — Bd. XI, pag. 186. — Bd. XII, pag. 216. — Bd. XIV, pag. 212. — Bd. XV, pag. 277. — Bd. XXI, pag. 359. — Bd. XXIV, pag. 321. — Bd. XXVIII, pag. 307.

Bulletins de la Société d'encouragement, Bd. VIII, pag. 190, 259, 271, 307. — Bd. X, pag. 165, 169, 172, 252. — Bd. XI, pag. 30, 40, 64, 89, 213. — Bd. XIII, pag. 22. — Bd. XXI, pag. 313. — Bd. XXVI, pag. 409. — Bd. XXVIII, pag. 81. — Bd. XXIX, pag. 312, 432. — Bd. XXXVI, pag. 458. — Bd. XXXVII, pag. 443. — Bd. XXXIX, pag. 84, 293. — Bd. XLII, pag. 251. — Bd. XLVI, pag. 412, 459. — Bd. XLIX, pag. 718. — Bd. LII, pag. 410. — Bd. LIII, pag. 793. — Bd. LVI, pag. 293, 1650. — Bd. LVII, pag. 405. — Bd. LIX, pag. 50, 627, 696. — Bd. LX, pag. 187.

Répertoire de chimie pure, Bd. I, pag. 79. — Bd. II, pag. 239, 274. — Bd. III, pag. 71. — Bd. IV, pag. 276. — Bd. V, pag. 518, 522.

Répertoire de chimie appliquée, Bd. I, pag. 429. — Bd. III, pag. 96, 133, 215.

Annales de chimie, 1. Série, Bd. II, pag. 177. — Bd. V, pag. 88. — Bd. XI, pag. 187. — Bd. XVIII, pag. 272. — Bd. XXVI, pag. 291. — Bd. XXIX, pag. 202. — Bd. VI, pag. 63. — Bd. LXVIII, pag. 284. — Bd. LXV, pag. 99. 2. Série, Bd. VIII, pag. 442. — Bd. XVI, pag. 89. — Bd. XXXV, pag. 269. — Bd. XXXVII, pag. 160. — Bd. XXXIX, pag. 290. — Bd. XLI, pag. 174. — Bd. LXIII, pag. 265. — 3. Série, Bd. II, pag. 300, 214. — Bd. III, pag. 371, 462.



Viertes Kapitel.

Braune und schwarze Farbstoffe. — Gerbstoffhaltige Substanzen.

Die in den Pflanzen enthaltenen Verbindungen, welche wir in diesem Kapitel zu betrachten haben, sind an und für sich ungefärbt und zeigen ihre braune, graue oder schwarze Farbe erst unter dem Einfluß einer eigenthümlichen Oxydation oder unter Anwendung geeigneter Mordants; die meisten gehören zu der bis jetzt noch nicht genau bekannten Klasse der Tanninverbindungen.

Catechu.

Das Catechu (Cachou, fälschlich auch japanische Erde, Japan earth genannt, ostindisch Cataeba) ist ein durch Auslaugen gewisser Pflanzen gewonnenes, an der Sonne erhärtetes Extrakt. Man unterscheidet verschiedene Sorten, je nach dem Lande und der Pflanze, aus welcher es dargestellt, und je nach der Gestalt des Produktes, unter welcher es in den Handel gebracht wird. [1])

1) Aechtes Catechu. — Kate, Catch, Cutt, Terra japonica). Er wird aus dem inneren Theil des Holzes der Acacia Catechu (Leguminosen, Mimoseen) dargestellt.



Fig. 13.

Die Acacia Catechu ist ein Baum von ungefähr 5 bis 7 Meter Höhe, welcher in Ostindien (Bengalen, Bombay, Mysore, Inseln des indischen Archipels) wächst. Der Stamm wird zu der Zeit, wo er am saftreichsten ist, sorgfältig von seinem äußeren weißen Holz befreit, und der innere Theil, welcher in kleine Stücke zerschnitten wird, in irdenen, nicht glasirten Gefäßen mit Wasser ausgekocht; hierauf wird die Flüssigkeit zuerst über freiem Feuer, darauf in flachen Gefäßen an der

[1]) Girardin, Leçons de chimie, 4. édition, Bd. II, pag. 636. — Guibourt, Journal de pharmacie (3), Bd. XI, pag. 24, 260, 360; Bd. XII, pag. 37, 183, 267. — v. Kurrer, Druck- und Färbekunst, Bd I, pag. 306 (1848). — Schubarth, Handbuch der chemischen Technologie, Bd. III, pag. 105 (1851). — Muspratt-Stohmann, Handbuch der technischen Chemie, Bd. II, pag. 645 (1866).

Sonne verdunstet, bis sie die gewünschte Konsistenz angenommen hat. Das so bereitete Extrakt liefert die drei verschiedenen Varietäten des braunen Catechu:

a) Braunes, auf Blätter geflossenes Catechu (Catechu von Pegu), Stücke von 35 bis 40 Kilogramm Schwere, in große Blätter eingewickelt; ist trocken, von gleichmäßiger röthlich- oder schwärzlich-brauner Farbe und hat einen glänzenden Bruch; spez. Gew. = 1,39.

b) Braunes, auf Erde oder Sand geflossenes Catechu, weniger rein und weniger geschätzt als das vorhergehende.

c) Braunes Catechu in würfelförmigen Stücken, in Säcken von 35 bis 40 Kilogramm Inhalt verpackt.

Sie kommen aus Singapore und Pegu über Kalkutta nach London, Amsterdam und Hamburg.

2) Das Catechu von Bengalen wird durch Auskochen der Areka- oder Betelnuß, der Frucht der Arekapalme (Areca Catechu, Fig. 13) gewonnen.

Es bildet geruchlose, süß schmeckende, würfelförmige Stücke von etwa 3 bis 4 Centimeter Seitenlänge, welche chokoladenbraun und heller als das Bombay-Catechu sind, mit abwechselnd helleren und

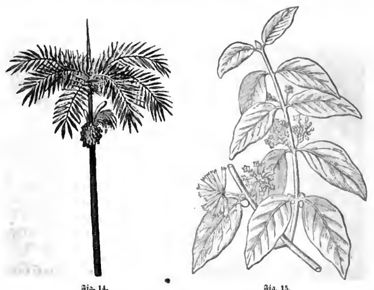


Fig. 14. Fig. 15.

dunkleren Streifen auf der Bruchfläche; es ist weicher, lockerer und mehr zerreiblich. Bruch matt und erdig. Spez. Gew. = 1,28.

3) Das Gambir-Catechu, Gambeer, gelbes oder kubisches Catechu wird aus den Blättern der Uncaria oder Nauclea gambir und Uncaria acida gewonnen, eines Strauches aus der Familie der Rubiaceen (Gruppe der Cinchonaceen, Roxburg), welcher auf Sumatra, Malakka, Pulo-Pinang, Singapore und den Moluktischen Inseln sehr häufig vorkommt. (Fig. 14 und 15.)

Diese Catechusorte kommt in würfelförmigen Stücken von ungefähr 3 bis 4 Centimeter Seitenlänge vor. Im Innern hat es eine hellgelbe bis graugelbe Farbe, welche nach außen zu immer dunkler wird, die Oberfläche ist braun. Die Stücke sind trocken und fest, aber leicht zerbrechlich; sie besitzen einen schwach bittern, stark abstringirenden Geschmack und zeigen fast die Eigenschaften des ächten Catechu.

4) Kino oder Kinogummi wird aus der Butea frondosa (Leguminosen, Kino orientale), dem Pterocarpus Marsupium (Kino malabaricum) und anderen Pflanzen dargestellt; es ist braunroth, fast schwarzroth und kommt in keinen glänzenden Stücken in den Handel, welche bitter und abstringirend schmecken und nur medizinische Verwendung finden.

Zusammensetzung des Catechu. — Die verschiedenen Arten Catechu haben alle fast eine gleiche quantitative Zusammensetzung.

Man hat darin gefunden:

1) Eine Art Gerbsäure, welche in kaltem Wasser löslich ist, durch Leimlösung gefällt wird und in Eisenchlorid, sowie in allen Eisenoxydlösung einen graugrünen, in Brechweinstein keinen Niederschlag hervorbriugt. Diese Verbindung, welche in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung noch sehr wenig bekannt ist, wird Catechugerbsäure genannt.

2) Eine farblose, krystallisirende Verbindung, das Catechin oder die Catechusäure, welcher das Catechu hauptsächlich seine färbenden Eigenschaften verdankt.

3) Braune Substanzen in größeren oder geringeren Mengen; sie bilden sich durch Zersetzung des Catechins oder der Catechugerbsäure während der Konzentration des Saftes.

Die Catechugerbsäure ist farblos, amorph, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether löslich, von zusammenziehendem Geschmack. Im unreinen Zustande erhält man sie durch Fällen einer konzentrirten, in der Kälte bereiteten Auflösung von Catechu mit konzentrirter Schwefelsäure. Der Niederschlag wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und in Wasser wieder aufgelöst; die Flüssigkeit wird mit

kohlensaurem Blei gefällt, filtrirt und im luftleeren Raum konzentrirt. Man kann auch Catechu in einem Verdrängungsapparat mit Aether auslaugen und die ätherische Lösung im luftleeren Raume verdampfen, wodurch man eine gelbliche poröse Masse erhält.

Nach Delffs [1]) verändert sich die Lösung der Catechugerbsäure an der Luft und nimmt eine dunkelrothe Farbe an, indem sie sich in Catechin umwandelt. Neubauer [2]) giebt an, daß sich unter diesen Umständen kein Catechin bilde, sondern daß sich im Gegentheil das Catechin durch Oxydation in Tannin verwandeln könne, welches durch Leimlösung gefällt wird.

Alkalien begünstigen die Oxydation der Catechugerbsäure. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich diese Verbindung nicht in Zucker, unterscheidet sich also hierin von der gewöhnlichen Gerbsäure.

Davy und Nees von Esenbeck haben gefunden:

In dem Bombay-Catechu	54,4 Prozent	Catechugerbsäure
„ „ Bengalen- „	48,2 „	„
„ „ Gambir- „	36—40 „	„

Catechin.[3]) — Diese Verbindung besteht aus sehr kleinen, seidenglänzenden, feinen, weißen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten, was sie bei 100° C. verlieren; noch höher erhitzt, färben sie sich gelb und bräunlich, schmelzen bei 217° und liefern bei der Destillation das dem Hydrochinon isomere Brenzcatechin (Pyromorinsäure, Brenzmorinsäure oder Oxyphensäure) $C_6 H_6 O_2$, empyreumatische Oele, Wasser und Kohlensäure. Es besitzt fast gar keinen oder nur einen sehr geringen Geschmack, reagirt neutral und löst sich in 1133 Th. Wasser von 17°, in 2 bis 3 Th. kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten einer heiß gesättigten Auflösung in feinen Nadeln ab;

---

[1]) Jahresb. für Pharmacie, Bd. XII, pag. 162.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XCVI, pag. 337. — Journal für praktische Chemie, Bd. LXVII, pag. 257. — Chemisches Centralblatt, 1856, pag. 26.

[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Nees von Esenbeck, Bd. I, pag. 343. — Zwenger, Bd. XXXVII, pag. 320. — Hagen, Bd. XXXVII, pag. 336. — Van Delden und Kraut, Bd. CXXVIII, pag. 285. — Hlasiwetz und Malin, Bd. CXXXIV, pag. 118. — Delffs, loco cit. — Neubauer, loco cit. — Schützenberger und Rack, Bulletins de la Société chimique de Paris, juillet 1865, pag. 5. — Journal für praktische Chemie, Bd. XCVI, pag. 266. — Zeitschrift für Chemie, 1865, pag. 570. — Chemisches Centralblatt, 1865, pag. 995.

es ist löslich in 5 bis 6 Th. kaltem und 2 bis 3 Th. kochendem Alkohol, ferner in 120 Th. kaltem und 7 bis 8 Th. kochendem Aether.

Darstellung. — Das vortheilhafteste Verfahren, reines Catechin zu erhalten, besteht darin, das gelbe, in kubischen Stücken vorkommende Catechu sehr fein zerkleinert mit kaltem Wasser auszulaugen, um die Catechugerbsäure zu extrahiren. Der Rückstand wird mit dem 8fachen Gewicht kochendem Wasser behandelt.

Das beim Erkalten sich abscheidende, bläulich gefärbte Catechin wird durch Auspressen von der Mutterlauge befreit; die Krystalle werden in Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit durch basisch essigsaures Blei gefällt; letzteres setzt man sehr vorsichtig hinzu und entfernt den zuerst sich bildenden Bodensatz, sobald der Niederschlag weiß zu werden anfängt; hierauf wird die abfiltrirte Flüssigkeit vollständig durch das basisch essigsaure Blei gefällt. Der weiße Niederschlag wird in Wasser suspendirt und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Man filtrirt heiß ab, worauf sich das Catechin vollkommen rein abscheidet.

Zusammensetzung. — Aus zahlreichen Analysen des Catechins ergeben sich folgende Zahlenwerthe:

für das wasserfreie

Kohlenstoff	61,40
Wasserstoff	5,00

und für das wasserhaltige

Kohlenstoff	52,06
Wasserstoff	6,00

Auf Grund dieser Zahlen sind sehr verschiedene Formeln berechnet worden:

Zwenger schlägt vor . . . $C_{20}H_{18}O_8$
Neubauer „ „ . . . $C_{17}H_{16}O_7$

Nach Strecker[1]) sind in den verschiedenen Catechusorten zwei verschiedene, in ihren Eigenschaften einander sehr nahe stehende Catechusäuren enthalten, die nur sehr schwierig von einander zu trennen sind und mit der Protocatechusäure (Carbohydrochinonsäure) eine homologe Reihe bilden:

Protocatechusäure . . . . $C_7H_6O_4$
Deuterocatechusäure . . . $C_8H_8O_4$
Tritocatechusäure . . . . $C_9H_{10}O_4$

[1]) Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, 1860, pag. 520.

Kraut und van Delden halten Strecker's Ansicht für unwahrscheinlich und schlagen die Formel $C_{12}H_{12}O_5 + 2H_2O$ vor.

Hlasiwetz und Malin setzen die Formel $C_{19}H_{18}O_8$

Auch die Formeln $C_{10}H_{10}O_4$ und $C_{22}H_{22}O_9$ stimmen mit den gefundenen Zahlen überein.

Diese Unsicherheit über die Zusammensetzung der Catechusäure wird erst durch genauere Untersuchungen ihrer Derivate gehoben werden können.

Derivate des Catechins. — Kocht man Catechin bei Luftabschluß mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Alkohol, welcher mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt ist, so verwandelt es sich in ein braunes, amorphes, flockiges Produkt, das Catechuretin, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist und aus dem Catechin durch Wasserentziehung zu entstehen scheint. Dabei bildet sich jedoch kein Zucker.

Die Formel des Catechuretins ist:

a) nach Neubauer: $C_{17}H_{14}O_7$

b) nach Kraut und van Delden: $C_{12}H_{10}O_4$

c) nach Hlasiwetz: $C_{19}H_{14}O_6 = C_{19}H_{18}O_8$ (Catechin) $- 2H_2O$

d) oder: $C_{22}H_{18}O_7$

Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, spaltet sich das Catechin in Phloroglucin und in Protocatechusäure. Hlasiwetz nimmt an, daß diese Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich gehe:

$$C_{19}H_{18}O_8 + O_2 = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{2\,C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}}$$

Mit Bromwasser liefert das Catechin eine röthliches, unlösliches Bromsubstitutionsprodukt (Bromcatechuretin: $C_{12}Br_4H_6O_4$, Kraut und van Delden, oder: $C_{19}H_8Br_6O_6$, Hlasiwetz und Malin).

Chlorbenzoyl wirkt bei 190° ein und verwandelt es in zwei Produkte; das eine ist in Alkohol löslich und scheint Monobenzoylcatechin zu sein, während das in Alkohol unlösliche dem Benzoylcatechuretin zu entsprechen scheint.

Jodwasserstoffsäure desoxydirt das Catechin bei 100° und verwandelt es in eine gelbe, elastische, körnige, in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure unlösliche Masse. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Zahlen:

Kohlenstoff	63,90
Wasserstoff	5,00

woraus sich die Formeln $C_{24}H_{24}O_{9}$ oder $C_{22}H_{22}O_{8}$ oder auch $C_{19}H_{18}O_{7}$ berechnen lassen.

Versetzt man eine Lösung von Catechin in Essigsäureanhydrid mit pulverisirtem Bariumsuperoxyd und dann mit Wasser, so erhält man einen weißen, in kochendem Wasser unlöslichen, in Essigsäure löslichen Körper, welcher krystallisirt und aus der Lösung durch Wasser gefällt wird.

Bei der Elementaranalyse wurde folgender Prozentgehalt gefunden:

Kohlenstoff	58,00
Wasserstoff	4,70

Saures chromsaures Kalium, verdünnte und heiße Salpetersäure verwandeln das Catechin in braune, unlösliche, amorphe Verbindungen. Das mit chromsaurem Kalium erhaltene Produkt gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Kohlenstoff	58,07
Wasserstoff	3,42

Diese braune Masse löst sich mit großer Leichtigkeit unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäuregas in verdünnter Salpetersäure auf, wobei sich Oxalsäure bildet.

Konzentrirte Salpetersäure bildet bei 45° aus dem Catechin ein gelbes, der Pikrinsäure analoges Produkt, das aber in Wasser leichter löslich ist als jene.

Bei Anwesenheit von Alkalien oder kohlensauren Alkalien absorbirt das Catechin schnell Sauerstoff aus der Luft; die Lösungen färben sich dunkler, roth und braun, und enthalten braune, in ihrer Zusammensetzung noch nicht genau bekannte Produkte, welche unter den Namen **Japonsäure** und **Rubinsäure** bekannt sind.[1]) — Auch schon im Wasser erleidet das Catechin eine analoge, wenngleich bedeutend langsamere Oxydation.

Auf dieser Eigenschaft des Catechins, sehr leicht durch Oxydation braune unlösliche Verbindungen zu geben, beruht die Anwendung des Catechins in der Färberei und der Zeugdruckerei.

Erhitzt man das rohe Catechu in Stücken bis zu einer Temperatur von 100°, so schmilzt es, wird durchsichtig und erleidet einen Gewichtsverlust von 4 bis 5 Prozent. Beim Einäschern hinterläßt es 3 bis 4 Prozent Rückstand.

---

[1]) Svanberg, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXIV, pag. 215. — Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, Bd. XXXIX, pag. 161.

Seit das Catechu mehr in Aufnahme gekommen ist, wird es im geschmolzenen Zustande, vermischt mit vielen fremden Substanzen, die seine Güte wesentlich beeinträchtigen, in den Handel gebracht. Derartige Stoffe sind: Sand, Thon, Ocker, Zucker, Stärke u. s. w. Am Schlimmsten ist die Verfälschung mit Blut, weil der Faserstoff des Blutes das Catechin beim Färben sehr fest zurückhält; überdies ist ein solches Gemisch, welches vor einiger Zeit in Frankreich unter dem Namen gereinigtes Catechu (!) verkauft wurde und nicht weniger als 40 Prozent Blut enthielt, mit dem bloßen Auge nur schwer zu erkennen, da die Farbe des getrockneten Blutes der des Catechu sehr ähnlich ist.

Im Allgemeinen kann man durch aufmerksame Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, der Menge und der Beschaffenheit des in Alkohol oder Wasser unlöslichen Rückstandes, durch Einäschern und Untersuchen der Asche einen ziemlich sicheren Schluß auf die Reinheit des Produktes machen; doch es ist immer am besten, das Catechu durch einen Probedruck zu versuchen, indem man eine Farbe daraus zusammensetzt und das Resultat mit einem aus anerkannt mustergiltigem Catechu erhaltenen vergleicht.

Zu einer solchen Farbe kann man beispielsweise nehmen:

Catechu	60 Gramm
Essigsäure von 7° . . .	120 „
Gummiwasser	40 Kubikcentimeter.

Die Waare wird nach dem Drucken gedämpft und durch chromsaures Kalium passirt.

Anwendung.[1]) — Das Catechu wird in der Medizin, in der Gerberei als Ersatzmittel für Eichenrinde und in der Zeugdruckerei, Baumwollen- und Wollenfärberei benutzt; zu letzterem Zwecke wird es in Indien schon sehr lange gebraucht.

In Europa wurde das Catechu zuerst im Jahre 1815 von Schoeppler und Hartmann in Augsburg als braune Eindruckfarbe neben Krappfarben angewendet. Ihr Verfahren, das von Dingler[2]) veröffentlicht wurde, kam jedoch nicht in Aufnahme, und erst im Jahre 1829 begann die Verwendung des Catechu in der

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XII, pag. 354, 373; Bd. XIII, pag. 291; Bd. XIV, pag. 197. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LXXVI, pag. 206; Bd. LXXVIII, pag. 129; Bd. LXXXI, pag. 139 u. 143.

[2]) Dingler's polytechnisches Journal, Bd. II, Nr. 1, 1815.

Zeugdruckerei eine größere Ausdehnung anzunehmen. In Frankreich benutzte es Barbet in Jouy zuerst mit Vortheil im Jakonnet- und Kattundruck, auch fand es bald darauf Eingang zur Darstellung schöner Bronzefarben bei Lapisartikeln.

Sowol das rohe als auch das umgeschmolzene Catechu giebt mit Wasser gekocht einen trüben Absud, aus welchem sich beim Erkalten ein Bodensatz absetzt. Durch fortgesetztes Kochen mit 8 Theilen Weinessig von 2° B. oder Holzessigsäure von 4° B. erhält man eine klare Flüssigkeit, und es bleibt nur ein geringer Rückstand. — Auch in kaustischer Natronlauge löst sich der Farbstoff des Catechu mit großer Leichtigkeit auf.

Eine wässrige Catechu-Abkochung färbt mit essigsaurem Aluminium mordancirte Baumwolle gelb, mit Eisenbeizen erhält man Olivenfarben; die Temperatur darf jedoch nicht über 44° C. steigen. Wird die Abkochung mit Leim versetzt, so werden die Farben schöner, aber heller; durch Oxydation oder durch Behandeln mit saurem chromsauren Kalium gehen die Farben in Braun über.

Kocht man eine Auflösung von Catechu in Wasser mit etwas essigsaurem Kupfer, ehe man sie zum Färben benutzt, so erhält man bei Thonerdebeizen eine Holzfarbe, mit Eisenmordants eine Zimmetfarbe. Durch vorherige Einwirkung von saurem chromsauren Kalium wird sie zum Färben vollkommen ungeeignet. Im Allgemeinen kann das Catechu nur dann mit Vortheil verwendet werden, wenn es noch nicht oxydirt ist, ehe es auf die Faser gebracht wird; die Oxydation muß im Gegentheil erst auf dem Gewebe selbst ausgeführt werden. Nur der chromogene Stoff, das Catechin, ist löslich und geeignet, in die Poren der Baumwolle einzudringen; sobald dasselbe oxydirt ist, verhält es sich wie jedweder andere unlösliche und unwirksame Farbstoff, welcher nur mechanisch auf dem Gewebe befestigt werden kann.

Die Methoden, nach denen man die Catechufarbe auf den Stoffen erzeugt, beruhen auf folgenden Prinzipien:

Das Zeug wird in eine Lösung von Catechin eingelegt, so daß es vollständig durchdrungen wird. Hierauf wird es einer geeigneten Behandlung unterworfen, damit das Catechin sich oxydirt und aus dem löslichen in den unlöslichen Zustand übergeht, wobei braune Verbindungen entstehen, welche an dem Zeuge haften.

Diese Oxydation kann ausgeführt werden:

a) durch einfaches Hängen des Zeuges an der Luft,

b) auf schnellere Weise durch Dämpfen; — in beiden Fällen begünstigt man die Oxydation hauptsächlich dadurch, daß man der

Druckfarbe oxydirende Agentien hinzusetzt, welche ihre Wirkung erst durch die Länge der Zeit oder während des Dämpfens ausüben (Kupfersalze),

c) durch Passiren des Zeuges durch eine alkalische Lösung, welche die Verwandtschaft des Catechins zum Sauerstoff erhöht,

d) durch Behandeln mit einer Lösung von saurem chromsauren Kalium,

e) bisweilen verbindet man zwei dieser Methoden, wie beispielsweise das Dämpfen und Behandeln mit chromsaurem Kalium, das Hängen an der Luft und das Dämpfen.

Selbstverständlich wird der Fabrikant beim Druck mit Catechu nur die schnellste und vollkommenste Operationsmethode, nämlich die Behandlung mit saurem chromsauren Kalium wählen. Ist jedoch das Catechu mit andern Nüancen und anderen Farben verbunden, so muß man nothwendigerweise das für den jedesmaligen Fall passende Verfahren anwenden, d. h. die Oxydation des Catechin auf solche Weise bewirken, daß die Schönheit der Nebenfarben nicht darunter leiden kann.

Man ist im Stande, die durch das Catechu erzeugte Nüance durch Zusatz gewisser Salze oder Metallpräparate, wie Eisensalze, Mangansalze u. s. w. zu der Farbe zu verändern.

Anwendung der Kupfersalze zur Befestigung des Catechu. — Camille Koechlin und Mathieu-Plessy haben die Einwirkung der Kupfersalze als Oxydationsmittel bei Dampf- und Applikationsfarben zum Gegenstande einer größeren Arbeit gemacht.[1]) Nach ihren Versuchen, deren Resultate auch mit denen von H. Schlumberger übereinstimmen, begünstigt namentlich das Chlorammonium die Oxydation der Farbstoffe durch die Oxysalze des Kupfers. Die ältesten Vorschriften (von Schoeppler und Hartmann 1806, von Eßlinger zu Jouy 1829) enthalten schon als Befestigungsmittel eine Mischung von Chlorammonium und Kupfersalz. Die so vortheilhafte Einwirkung des Salmiaks hat man auf verschiedene Weise zu erklären versucht. Persoz ist der Ansicht, daß der Salmiak durch sein Bestreben, Doppelsalze zu bilden, dazu beiträgt, die verschiedenen Salze und Oxyde in der Farbe in Lösung zu halten. Nach Schwarz' Ansicht verhindert er eine Vereinigung des Catechus mit dem Gummi. Die letztere

[1]) Bulletins de la Société industrielle, Bd. XXII, pag. 311 ff. — Journal für praktische Chemie, Bd. LI, pag. 474. — Pharmaceutisches Centralblatt, 1851; pag. 222.

Meinung ist vollkommen irrig, da eine Mischung von Salmiak und Kupfersalzen auch zur Oxydation von noch andern Farbematerialien, wie Rothholz, Campecheholz und Anilinschwarz verwendet wird.

Köchlin ist der Ansicht, daß der Salmiak durch doppelte Zersetzung wirkt und Kupferchlorid bildet. Der chromogene Stoff reduzirt letzteres und verwandelt es in Kupferchlorür, welches im Salmiak aufgelöst bleibt und an der Luft wieder zu Kupferchlorid wird, wodurch es von neuem die Fähigkeit erlangt, auf einen ferneren Theil der organischen Substanz einzuwirken.

Aehnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn man ein Kupferblech in eine Lösung bringt, welche Salmiak und Kupfersalz enthält (salpetersaures, schwefelsaures Kupfer), wie wir dies bereits bei dem Anilinschwarz zu erwähnen Gelegenheit hatten; es genügt hierbei schon eine sehr kleine Menge des Kupferoxydsalzes, um eine ziemlich große Menge Farbstoff zu oxydiren. Dieses Faktum ist durch den Versuch bestätigt worden.

Der Salmiak kann nicht durch andere Ammoniumsalze ersetzt werden. Nach Köchlin soll Chlornatrium in demselben Sinne wie das Chlorammonium wirken; aber die Versuche Schlumberger's stehen mit dieser Angabe nicht in Einklang. Aus neueren Versuchen hat sich ergeben, daß das Schwefelkupfer die gewöhnlich angewendeten Oxydsalze vortheilhaft ersetzen kann.

Fixirung des Catechu mit chromsaurem Kalium.

Um das Jahr 1832 begann man in der Fabrik der Gebrüder Köchlin, das Catechu mit saurem chromsauren Kalium zu oxydiren. Dunkle Nüancen werden gedämpft, bevor man sie in die Lösung des sauren chromsauren Kaliums bringt; letztere muß so beschaffen sein, daß sie das Fließen der Farbe verhindert, was man durch zweckmäßige Konzentration und Temperaturerhöhung erreicht. Für hellere, zartere Farben ersetzt man das Dämpfen durch einfaches Hängen an der Luft.

Die Oxydation des Catechins erfolgt in der Auflösung des chromsauren Salzes sofort, und die braune Farbe kommt augenblicklich zum Vorschein; gleichzeitig tritt aber nothwendigerweise eine Reduktion der Chromsäure ein, entweder zu Chromoxyd oder zu der intermediären Oxydationsstufe, dem chromsauren Chromoxyd Cr_2O_4. Schlumberger nimmt an, daß sich das Chromoxyd mit dem oxydirten Catechu zu einem Lack verbindet; nach seiner Ansicht wäre das Metalloxyd zur Entwicklung der Intensität der Farbe nothwendig; doch

erscheint es glaubhafter, daß das Oxyd mechanisch mit der braunen oxydirten Substanz vermischt ist, wie dies Heckmann behauptet.[1])

Befestigung des Farbstoffes durch Passiren des Zeuges in Kalkmilch.

Diese Methode ist weniger vortheilhaft als die andere; man wendet sie nur in dem Falle an, wo man gleichzeitig noch andere Farben aufdruckt, welche durch Kalk befestigt werden, wie Aechtblau. Die Anwesenheit eines Alkalis oder einer alkalischen Erde begünstigt, wie schon erwähnt, die Absorption des Sauerstoffs. — Man vereinigt diese Methode gewöhnlich mit der Anwendung von Kupfersalzen und Chlorammonium und mit vorhergehendem Hängen in der Oxydationskammer.

Das Catechu wird zum Drucken und Färben von dunkel- und hellbraunen und modefarbenen Nüancen benutzt. Häufig werden die Catechufarben auch mit Garancinfarben vereinigt. Wendet man dabei einen Thonerdemordant an und färbt in Garancin, so wird die eigenthümliche braune Farbe des Catechu in Rothbraun verwandelt.

Die aus dem Catechu dargestellten Farben sind wegen ihrer Aechtheit, ihrer Haltbarkeit in Alkalien, Seifen, Säuren und Chlor ausgezeichnet. Enlevagen auf Catechugrund anzubringen, ist unmöglich.

Bei diesen verschiedenen Artikeln bedient man sich heiß bereiteter Lösungen in Wasser, Essigsäure oder kaustischer Natronlauge.

Wir geben einige Beispiele von Catechufarben.

Catechu	6	Kilogr.
Natronlauge von 10° B.	8	Liter
Wasser	3	"

Man verdickt mit Gummi, dämpft und oxydirt durch eine Passage in chromsaurem Kalium. — 5 — 7 Gramm saures chromsaures Kalium auf 1 Liter Wasser, Temperatur 60 bis 70° R., Zeitdauer 2 Minuten.

Catechu	6	Kilogr.
Essigsäure von 7° B.	12	Liter
Wasser	4	"

Man verdickt mit Gummi, dämpft und oxydirt durch eine Lösung von saurem chromsauren Kalium.

---

[1]) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, Bd. XIV, pag. 186 und 197. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. LXXXI, pag. 139.

Catechu	10 Kilogr.
Holzessigsäure	20 Liter
Essigsaures Calcium	5 „ (kann nur als hygroskopisches Mittel wirken.)
Essigsaures Mangan von 30° B.	5 Liter (modifizirt die Farbe).
Gummi	7,5 Kilogr.

Man dämpft und oxydirt durch saures chromsaures Kalium.

Catechu	3 Kilogr.
Holzessigsäure	6 Liter
Salmiak	360 Gramm
Grünspan	31 „
Gummiwasser (von 700 Gramm Gummi im Liter)	6 Liter
Essigsaures Calcium	1,5 „

Das Stück wird nach dem Oxydationshängen durch Kalkwasser genommen, jedoch nicht gedämpft und nicht mit chromsaurem Kalium behandelt.

Catechu, zum Ausfärben mit Garancin.

Catechu	14 Kilogr.
Wasser	18 Liter
Salmiak	5 Kilogr.
Salpetersaures Kupfer	3,375 „
Essigsäure von 7° B.	13 Liter
Essigsaures Calcium	9 „
Gummi	15 Kilogr.
Holzessigsaures Aluminium von 10° B.	1 Liter.

Man befestigt in der Oxydationskammer, kuhkothet und färbt darauf in Krapp. Dieser Catechu wird auf das Gewebe mit dem Mordant aufgedruckt. Für Catechugrund kann man auf viererlei Weise verfahren: 1) Man druckt mit einer Mischung einer Abkochung von Catechu in Essigsäure und holzessigsaurem Eisen, läßt 24 Stunden lang oxydiren und nimmt es alsdann durch saures chromsaures Kalium.

Mutterfarbe.

Gelbes Catechu	100 Gramm
Wasser	2 Liter
Essigsäure von 8° B.	100 Gramm
Gummi	1 Kilogr.

Auf 10 Liter Mutterfarbe nimmt man 1 Liter holzessigsaure Eisenlösung von 10°B. Für eine hellere Farbe verdünnt man noch mit 4 Liter Gummiwasser. Nach dem Drucken des Grundes läßt man 24 Stunden oxydiren und passirt durch saures chromsaures Kalium (1 Liter Wasser, 5 Gramm saures chromsaures Kalium; 75° R., zwei Minuten lang in einem Walzenapparat). Man wäscht eine halbe Stunde im Klapot.

2) Man druckt mit einer Abkochung von Catechu ohne Eisen und verfährt, wie oben beschrieben.

3) Man druckt mit dem Nankingmordant:

Schwefelsaures Eisen . . .	2 Kilogr.	Man setzt zu 2 Liter dieses Präparats, das von schwefelsaurem Blei abfiltrirt ist, 1,25 Kilogr. Leïogomme.
Essigsaures Blei	1,5 „	
Wasser	2 Liter	

Die Stammfarbe wird mit 7 bis 45 Liter Leïogommewasser verdünnt.

Nach dem Drucken hängt man 24 Stunden lang zur Oxydation auf, passirt durch Wasserglas, wäscht und färbt in Catechu. Auf 50 Meter Zeug:

Wasser . . . . 150 Liter
Catechuabsud von 180 Gramm pro Liter . 3 „

Die Temperatur wird von 15 bis 64° R. erhöht.

Man nimmt die Stücke durch chromsaures Kalium, wäscht im Klapot und trocknet.

4) Man druckt und befestigt nach dem gewöhnlichen Verfahren eine Rothbeize, färbt in Catechu und nimmt durch saures chromsaures Kalium.

Für modefarbenen Grund druckt man 1) eine Mischung von Catechu und holzessigsaurem Eisen und passirt durch ein 45° R. warmes Bad von saurem chromsauren Kalium;

2) man druckt mit dem Nankingmordant, färbt wie oben in Catechu, nimmt jedoch das Stück nicht durch chromsaures Kalium;

3) man druckt mit einer Mischung von Catechu und Nankingmordant; nach dem Druck läßt man 24 Stunden lang oxydiren, dämpft eine halbe Stunde bei zwei Atmosphären Druck, wäscht im Klapot und trocknet.

Gelbliche Modefarbe auf Baumwollengarn.[1]) — Auf 100 Pfund nimmt man:

[1]) Deutsche Industriezeitung, 1868, pag. 188.

Catechu . . .	14	Pfund.
Eisenvitriol . .	3	»
Kupfervitriol .	1	»
Pottasche . .	0,5	»

Man passirt die Garne einmal in der kalten Flüssigkeit und fügt die Hälfte der oben angeführten Materialien dem Bade für eine neue Operation hinzu.

Die Verfahren, das Catechu mit Kupfersalz oder saurem chromsauren Kalium zu befestigen, sind auch zum Färben und Bedrucken von Seide und Wolle anwendbar.

Die Farben, welche man mit dem Catechu erzielen kann, sind: Die verschiedenen Farbentöne von Braun, helle und dunkle Holz-, Oliven- und Karmeliterfarben, mehr oder weniger bräunliches Gelb.

32. Zeugprobe. Catechu, durch chromsaures Kalium oxydirt.
33. Zeugprobe. Catechu, mit chromsaurem Kalium und gedämpft.
34. Zeugprobe. Catechu mit Kupfer und gedämpft.
35. Zeugprobe. Catechu in Garancin gefärbt.
36. Zeugprobe. Dunkles Catechu als Albuminfarbe.
37. Zeugprobe. Helles Catechu als Albuminfarbe.

Gerbstoffhaltige Substanzen.

Die Galläpfel (Gallus, Noix de galle, Nut Gall) sind krankhafte Auswüchse, welche durch den Stich der Gallwespe oder Gallfliege (Diplolepis gallae tinctoriae, Cynips folii quercus, Hymenopteren) in die Blätter und Blattstiele der Eiche, hauptsächlich der Färbereiche (Quercus infectoria) veranlaßt werden. Dieser Baum gehört zu den Cupuliferen und wächst in Ostindien, Persien, Syrien und in der Levante. Der entwickelte Gallapfel hat im Innern eine Höhlung, in welcher sich die Larve des Insekts befindet. Das Weibchen der Gallwespe durchbohrt nämlich mit dem Legestachel die Haut des Blattes und legt in die entstandene Oeffnung ein befruchtetes Ei; der Pflanzensaft dringt nun durch die Oeffnung hervor und umschließt sie, so daß das junge Thier vollständig sicher liegt. Das Einsammeln geschieht gewöhnlich, bevor das Insekt einen Theil des Inneren seiner Umhüllung verzehrt, und bevor es dieselbe durchbohrt und als ausgebildete Fliege verlassen hat.

Die undurchbohrten Galläpfel sind dichter als die andern und

unter dem Namen schwarze oder blaue Galläpfel bekannt (galles vertes, noires), die anderen heißen weiße Galläpfel (galles blanches, fausses).

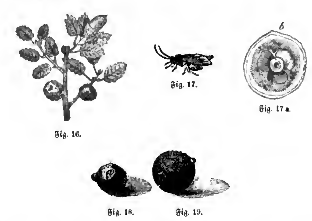


Fig. 16. Fig. 17. Fig. 17 a. Fig. 18. Fig. 19.

Die Galläpfel sind kugel- oder eiförmig, von der Größe einer Erbse bis zu der einer Flintenkugel (0,5 bis 2 Centimeter Durchmesser); die glatte Oberfläche ist mit größeren und kleineren warzenförmigen Auswüchsen besetzt.

Die wichtigsten Arten sind:

1) Aleppo- oder Türkische Galläpfel (aus Aleppo, Smyrna, Mesopotamien, Asien, Ostindien).

Durchmesser: 1 bis 2 Centimeter.

Varietäten: Schwarze. — Grauschwarz mit weißen Auswüchsen, sehr schwer, sinken im Wasser schnell zu Boden.

Grüne. — Blaugrün, mit weißen Auswüchsen.

Weiße. — Grünlichweiß, durchbohrt und runzlig.

2) Morea-Galläpfel. — Haselnußgroß, braun, von unregelmäßiger Gestalt, hohl.

3) Smyrna-Galläpfel. — Schwarz, blau und weiß, weniger geschätzt als die von Aleppo.

4) Ungarische Galläpfel. — Rund, von gelbgrauer Farbe, sehr runzlig an der Oberfläche, stammen von Quercus Austriaca.

5) Istria-Galläpfel. — Sehr klein, leicht, blaßgelb.

6) Französische Galläpfel. — Runde, sehr leichte, regelmäßige Kugeln von blaßgelber Farbe.

7) Knoppern, Knobben (Gallons du Piemont). — Braune, mißgebildete Früchte, die als Auswüchse der Stieleiche (Quercus pedunculata) und der Cerreiche (Quercus Cerris) in Folge des

Stiches einer Gallwespe (Cynips quercus calycis) entstehen. Das Insekt bohrt mit dem Legestachel in die jungen Eicheln und legt seine Eier hinein; es findet hierdurch ein Saftzufluß statt, während die Eichel in ihrer Entwicklung zurückbleibt und durch eine unregelmäßige, eckige, gelbbraune Masse eingehüllt wird, welche selbst den Grund der Eichel umschließt. Im Innern findet sich meist noch die Larve des Insekts.



Fig. 20.

Die Länder, aus welchen dieses gerbstoffhaltige Material bezogen wird, sind Ungarn, Dalmatien, Slavonien, Steiermark, Kroatien, Piemont.

8) Chinesische Galläpfel. — Unregelmäßige, rundliche, stumpfhöckrige, hohle Knollen von der Größe einer Hasel- bis Walnuß. Im Innern finden sich Insekten; die Rinde ist glatt, filzig, grau oder röthlich; sie sind dünn und deshalb leicht zerreiblich, zeigen keine pflanzliche Struktur, sondern dichten, glänzenden Bruch. Sie bilden sich auf einer Sumachart und werden wegen ihres hohen Gehalts an Gerbsäure sehr geschätzt.

9) Ecerdoppen, Valoniae, Avelanède, Gallons du Lévant (Fig. 21). Es sind die großen Kelche der Ziegenbarteiche (Quercus Aegilops). Die mit großen und dicken Schalen versehenen Kelche trennen sich leicht von der Frucht in Folge einer Gährung und einem Trocknen, welchem man sie in 3 bis 5 Fuß hohen Haufen unterwirft.

Sie kommen aus dem griechischen Archipel, Klein-Asien, der Levante, Italien und Süd-Frankreich als Smyrnaer- und Morea-Eckerdoppen in den Handel.

10) Dividivi oder Libidivi (Fig. 22) sind die Fruchtschoten eines in Süd-Amerika, auch auf Jamaika wachsenden, strauchartigen



Fig. 21.

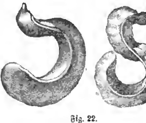


Fig. 22.

Baumes, der Caesalpinia coriaria. Die Schoten sind im getrockneten

Zustande abgeplattet, schlangenförmig gebogen und 5 bis 6 Centimeter lang, auf der Außenseite etwas rauh und rothbraun, im Innern hell gefärbt und mit glatten, eiförmigen, glänzenden, olivengrünen Samen gefüllt. Sie enthalten neben etwas Gallussäure auch viel Gerbsäure, welche in der äußeren Schale der Schoten unmittelbar unter der Epidermis ihren Sitz hat.

11) Myrobalanen, die Früchte der in Ostindien wachsenden Terminalia Chebula. Sie kommen über Kalkutta in den Handel, sind ungefähr 3 Centimeter lang, sehr runzlig, hart, mattglänzend, von dunkelgrauer Farbe und bitterem und abstringirendem Geschmack. Sie enthalten vorzüglich in der Schote eine sehr große Menge Gerbsäure.

12) Sumach oder Schmack. — Dieser vielfach zum Färben und Gerben benutzte Stoff wird durch Zermalmen der Blätter und Blattstiele mehrerer Sumacharten, hauptsächlich des Gerbersumachs (Rhus coriaria) gewonnen. Es ist ein kleiner baumähnlicher Strauch aus der Familie der Terebinthaceen von 2,5 bis 3 Meter Höhe (Fig. 23), dessen Aeste sich weithin ausbreiten und der sehr viele Schößlinge treibt, durch welche er vermehrt wird.

Der Gerbersumach (Gerberstrauch, Gerberbaum und Schlingbaum) wächst in Syrien und Palästina wild und wird im südlichen Europa, in Frankreich, Spanien, Italien, Sizilien u. s. w. angebaut.

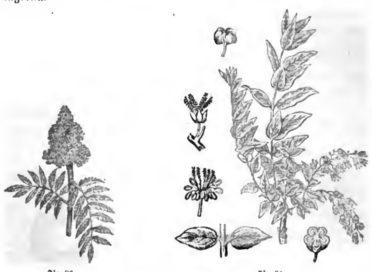


Fig. 23. Fig. 24.

Kurz vor der Blüthezeit, im Juni oder Juli, werden die jungen

Zweige und Blätter gesammelt, an der Sonne abgetrocknet und mit Stöcken geschlagen; die sich loslösenden Theile (Blätter, Holztheilchen, Blüthenstiele) werden unter senkrechten Mühlsteinen zu einem groben Pulver zermalmt und gesiebt.

Im Süden von Frankreich bereitet man auch aus dem **Gerberstrauch** (Rhus coriaria myrtifolia, Fig. 24) eine Art Sumach, den Rédoul, Rédon, Rudou (**Französischer Sumach**), der nach den Arbeiten von **Riban** ein heftiges Gift, das **Coriamyrtin** enthält.

In Darlekarlien verwendet man auch die Blätter der Bärentraube (Arbutus Uva Ursi).

Die wichtigsten Sumachvarietäten sind nach ihrem Farbstoffgehalt geordnet folgende:

a) Sizilianischer Sumach; b) spanischer Sumach (Malaga oder Priego, Molina-Valladolid); c) portugiesischer oder Protosumach; d) italienischer Sumach; e) französischer Sumach (Fauvis-Donzère-Redoul-Pudis).

13) Außerdem verwendet man noch in der Färberei als gerbstoffhaltige Substanzen die Rinde der **Roßkastanie**, der **edlen Kastanie**, **Birke** und **Buche**, die **Wurzel der weißen Seerose** (Wassermummel, Nymphaea alba), das **Bablah** (die Schoten, welche die Kerne der Mimosa cineraria umgeben; der Kern und die Bablahschote geben verschiedene Farbennüancen, enthalten also modifizirten Farbstoff, sie kommen aus Aegypten, Ostindien und vom Senegal unter dem Namen Neb-Neb in den Handel).

Chemische Zusammensetzung der gerbstoffhaltigen Droguen.

Das **Tannin** oder die **Galläpfelgerbsäure** ist der einzig wirksame Bestandtheil in den Galläpfeln.

Guibourt[1]) hat eine Analyse von Aleppo-Galläpfeln ausgeführt und darin gefunden:

Tannin	65,0
Wasser	11,5
Holztheile	10,5
Stärke	2,0
Gummi	2,5
Gallussäure	2,0
Ellagsäure	2,0
Brauner Extraktivstoff	2,5
Chlorophyll, Zucker, Pflanzeneiweiß, Salze	2,0
	100,0

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XLVIII, pag. 359.

Der Gehalt an Tannin ist sehr schwankend, wie dies aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist:

Galläpfel von	Wasser	Tannin
Aleppo . . .	$11{,}05$	60 bis $77{,}03$
China . . .	—	$58{,}5$ = $76{,}9$
Smyrna . .	—	$33{,}7$ = $60{,}6$

Tannin.

Fast reines Tannin kann man darstellen, wenn man grob gemahlene Galläpfel mit wasserhaltigem Aether (9 Th. Aether, 1 Th. Wasser) in einem auf einer Flasche befestigten Verdrängungsapparat auslaugt, dessen untere Oeffnung mit Baumwolle verstopft ist. In dem unterstehenden Gefäß sammeln sich zwei Schichten an; die obere besteht aus Aether, die untere syrupdicke ist eine konzentrirte Lösung von Gerbsäure in Wasser und Aether.

Mohr bedient sich einer Mischung aus gleichen Theilen Alkohol und Aether und verdampft die Lösung zur Trockne.

Die Gerbsäure ist ein weißes, oder schwachgelblich gefärbtes, glänzendes, amorphes, geruchloses, stark abstringirend schmeckendes Pulver, es röthet das Lackmuspapier stark. In Wasser ist es sehr leicht löslich, weniger in Alkohol, sehr wenig in gewöhnlichem Aether; in vollkommen wasserfreiem Aether bleibt es ungelöst am Boden liegen. Beim Erhitzen schmilzt es, zersetzt sich bei 210° bis 215° in Kohlensäure, Pyrogallussäure und hinterläßt einen bedeutenden braunen Rückstand von Gallhuminsäure.

Die wässrige Lösung des Tannins wird durch viele Säuren und Mineralsalze gefällt, welche seine Löslichkeit vermindern. Leimlösung bewirkt ebenfalls einen Niederschlag. Ein Stückchen frische thierische Haut entzieht der Lösung nach und nach die Gerbsäure, indem es sich mit derselben verbindet. Durch Brechweinstein wird ein weißer, durch Eisenoxydsalze ein sehr dunkelblauer, fast schwarzer Niederschlag bewirkt. Eisenoxydulsalze geben erst mit der Länge der Zeit einen Niederschlag in Folge einer Oxydation an der Luft. Das Tannin fällt ferner die vegetabilischen Alkaloidsalze und essigsaures Blei mit weißer Farbe; Silbersalze werden braun gefällt. Die alkalischen Lösungen nehmen an der Luft sehr schnell eine braune Farbe an.

Nach Strecker ist das Tannin eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{27} H_{22} O_{17}$, welche sich bei einer geeigneten

Behandlung in **Gallussäure** und **Zucker** zerlegt. Diese Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{27}H_{22}O_{17}}_{\text{Tannin}} + 4H_2O = \underbrace{3(C_7H_6O_5)}_{\text{Gallussäure}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Zucker.}}$$

Die Reaktion erfolgt: 1) unter dem Einfluß einer Gährung, wenn man die grob gepulverten und angefeuchteten Galläpfel oder die Abkochungen derselben sich selbst überläßt; 2) durch Kochen von Tannin mit verdünnter Schwefelsäure oder einer alkalischen Lauge.

Die Gallussäure

findet sich in vielen Pflanzen schon fertig gebildet, in den Galläpfeln, Mangokörnern, Dividivi, im Sumach und in den anderen oben angeführten gerbstoffhaltigen Substanzen. Sehr interessant ist ihre künstliche Bildung aus der Jodsalicylsäure durch Erhitzen mit kohlensaurem Kalium, welche zuerst von Lantemann[1]) beobachtet wurde:

$$\underbrace{C_7H_4J_2O_3}_{\text{Jodsalicylsäure}} + 2H_2O = \underbrace{C_7H_6O_5}_{\text{Gallussäure}} + 2HJ$$

Die Gallussäure krystallisirt in langen weißen, seidenglänzenden Nadeln, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten, oder in flimmernden Blättchen, welche wasserfrei sind und sich erst bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in wasserhaltige Nadeln verwandeln. Sie löst sich in 3 Th. kochendem und 100 Th. kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, schwieriger in Aether. Beim Erhitzen bis auf 100° verliert sie das Krystallwasser und zerlegt sich bei 210° bis 215° in Kohlensäure und **Pyrogallussäure**

$$C_7H_6O_5 = CO_2 + \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Pyrogallussäure}}$$

Bei raschem Erhitzen auf 240° bis 250° zersetzt sie sich in Kohlensäure, Wasser und braune, nicht flüchtige **Gallhuminsäure** (**Metagallussäure**), ohne daß Pyrogallussäure gebildet wird:

$$C_7H_6O_5 = CO_2 + H_2O + \underbrace{C_6H_4O_2}_{\text{Gallhuminsäure}}$$

Konzentrirte Schwefelsäure löst sie unter Wasserentziehung auf und verwandelt sie in eine rothe Säure, die **Rufigallussäure**:

$$C_7H_6O_5 - H_2O = \underbrace{C_7H_4O_4}_{\text{Rufigallussäure}}$$

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXVIII, pag. 124.

Die Pyrogallussäure
$C_6H_6O_3$

sublimirt in blendend weißen langen Blättchen oder Nadeln, wenn man die Gallussäure oder selbst das trockne Extrakt der Galläpfel bis auf 210° erhitzt. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol und Aether und ist ausgezeichnet durch die Schnelligkeit, mit welcher sie in alkalischer Lösung den Sauerstoff absorbirt und sich in einen brauen amorphen humusartigen Körper verwandelt. Eine derartige Lösung kann zur Sauerstoffbestimmung der Luft dienen.

Da die Qualität der Galläpfel und der anderen gerbstoffhaltigen Droguen nach ihrem Gehalt an Gerbstoff geschätzt wird, so ist es für technische Zwecke sehr wichtig, denselben schnell mit einiger Sicherheit bestimmen zu können.[1])

Fehling hat vorgeschlagen, eine titrirte Leimlösung anzuwenden, welche 10 Gramm lufttrocknen Leim im Liter Wasser enthält. Durch einen vorläufigen Versuch bestimmt man genau die Menge Tannin, welche durch 1 Kubikcentimeter dieser Leimlösung gefällt wird. Man laugt dann 1 Gramm der zu untersuchenden Substanz mit Wasser aus, fällt den erhaltenen Auszug mit der titrirten Leimlösung und berechnet aus dem zur Fällung verbrauchten Volum die Menge des gefällten Tannins. Es ist vortheilhaft, die Lösung etwas anzusäuern, weil sie sich alsdann weit leichter klärt. Statt Leimlösung kann auch eine Lösung von Brechweinstein oder schwefelsaurem Cinchonin benutzt werden.

Mittenzwei weist den Tanningehalt nach durch Bestimmen des Sauerstoffvolums, welches eine derartige mit einem Alkali versetzte Lösung absorbirt. 1 Gramm Tannin absorbirt 175 Kubikcentimeter Sauerstoff. Nach dieser Methode kann man gleichzeitig den Gehalt an Gallussäure nachweisen; 0,700 Gramm Gallussäure absorbiren 175 Kubikcentimeter Sauerstoff. Man bestimmt also zuerst die gesammte Absorption, welche durch eine Mischung beider Körper bewirkt wird, und hernach die Menge Sauerstoff, welche eine Lösung aufnimmt, der man vorher durch etwas frische thierische Haut die Gerbsäure entzogen hat.

---

[1]) Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, 1853, pag. 683. — Pharmaceutisches Centralblatt, 1863, pag. 872. — Polytechnisches Centralblatt, 1853, pag. 1392. — Dingler's polytechnisches Journal, Bd. CXXX, pag. 53.

Nach Stenhouse liefert das Tannin der Valonien oder Eckerdoppen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine Gallussäure, spaltet sich aber in Zucker und in einen rothbraunen, in Alkohol wenig löslichen Körper.

Das Tannin der Dividivi scheint mit dem der Galläpfel nicht identisch zu sein. Diese Beobachtung erstreckt sich auch auf die Gerbsäure der Myrobalanen.

Der Sumach enthält sowol Galläpfelgerbsäure (5 bis 16 Prozent) als auch Gallussäure.

Anwendung der gerbsäurehaltigen Droguen.

Die Galläpfel werden zur Fabrikation des Tannins, in der Gerberei, zur Darstellung von Tinte und noch bei vielen Operationen in der Färberei gebraucht.

Das reine Tannin selbst, wie es im Handel vorkommt, wird zur Befestigung einiger Farbstoffe, hauptsächlich der Anilinfarbstoffe (s. Fixirung der Anilinfarben) verwendet; auch in der Photographie wird es im sogenannten Tanninverfahren gebraucht.

Die Knoppern werden vortheilhaft zur Saffianbereitung, sowie in der Gerberei und beim Zeugdruck verwendet; man bereitet sich daraus ein flüssiges Extrakt. Die Valonien können die Galläpfel in vielen Fällen ersetzen, ebenso der Sumach, welcher sogar wegen der Reinheit seiner Nüancen noch vortheilhafter ist, obwol er keinen so bedeutenden Tanningehalt hat.

Die verschiedenen gerbstoffhaltigen Substanzen verhalten sich, als ob sie einen gelben Farbstoff enthielten; sie färben mit essigsaurem Aluminium mordancirte Gewebe (Baumwolle, Seide und Wolle) mehr oder weniger rein gelb. Sumach giebt einen gut charakterisirten gelben Farbton, während Galläpfel einen fahl gelblichgrauen liefern. Durch Erhöhung der Temperatur des Färbebades, sowie durch Hängen an der Luft wird die Farbe in ein schmutziges Roth verwandelt.

Gewebe von geölter Baumwolle nehmen gleichfalls eine blaßgelbe Farbe an, welche beim Mordanciren in ein lebhaftes Gelb übergeht. Sumach giebt mit essigsaurem Zinn eine gelbe und mit Zinksalzen eine bräunlichgelbe Farbe. Man erhält analoge Farbtöne, wenn man die Zeuge zuerst in das Gerbsäurebad bringt und nachher alaunirt, allein sie sind alsdann nicht so intensiv.

Bei Einwirkung von Eisenmordants erhält man graue, grau=

schwarze und bläulichschwarze Farben, wie schon das Verhalten des Tannins gegen Eisen(oxyd)salze zeigt. Der Sumach findet hauptsächlich zum Färben und Drucken von grauen oder schwarzen Farben Verwendung, wobei Eisen und Kupfersalze als Mordants und Oxydationsmittel gebraucht werden; bisweilen setzt man auch noch Campecheholz hinzu.

Galläpfel und Sumach werden außerdem noch zur Fabrikation von Türkischroth verwendet. An der betreffenden Stelle haben wir bereits angeführt, daß man die geölten Stücke vor, während oder nach dem Mordanciren mit Thonerde gallirt. Eine genaue Erklärung dieser Erscheinung ist schwierig zu geben; man kann annehmen, daß der Gerbstoff dem Mordant mehr Festigkeit giebt.

Will man das Grau oder die Olivenfarbe des Quercitrons durch Färben in Krapp in Chokoladen-, Zimmet- oder Rothbraun überführen, so setzt man zweckmäßig dem Quercitronbade eine adstringirende Abkochung hinzu, welche dem Quercetinlack mehr Festigkeit giebt und die Zersetzung desselben durch den Farbstoff des Krapps verhindert. — Bisweilen setzt man auch dem Kuhkothbade Sumach hinzu.

Die mit Zinn präparirten Gewebe, welche dazu bestimmt sind, gewisse künstliche Farbstoffe anzuziehen (Korallin, Anilinfarben), werden häufig durch ein Bad von Sumach oder Galläpfeln genommen, wobei das auf diese Weise befestigte Tannin zur Fällung des Farbstoffs auf die Gewebsfaser dient.

Färberei und Zeugdruck. — Die mit Eisen mordancirten Gewebe aus Baumwolle (holzessigsaures Eisen, im Oxydationsraum befestigt und gekuhkothet oder durch Wasserglas genommen) nehmen mittelst Sumach, Galläpfel, Eckerdoppen und Bablah eine graue Farbe an und werden für sich in der Färberei auch nur zur Erzeugung dieser Nüancen angewendet. Das Grau aus sizilianischem Sumach ist etwas röthlich und zwar um so intensiver, je höher die Temperatur des Bades war; es ist gut, wenn diese Temperatur 50° nicht übersteigt und man die Stücke nicht länger als eine halbe Stunde in der Farbflotte läßt.

Das Galläpfelgrau besitzt eine mehr aschgraue Nüance, das aus Bablah liegt zwischen beiden. Der Sumach von Donzère wird durch Temperaturerhöhung weniger röthlich als der sizilianische. Zum Färben von bedruckten Stoffen werden die Galläpfel selten verwendet, weil sie die Eisenmordants leicht angreifen; in kleinen Mengen dem Campecheholzbade für Schwarz zugesetzt, machen sie die Farbe bläulicher. Das Bablah giebt ein Grau, welches reiner ist als das aus

38*

Galläpfeln, lebhafter als das aus Sumach und sich nicht so sehr in den weißen Grund schlägt. Die Eckerdoppen stehen in der Mitte zwischen den Galläpfeln und dem Bablah und können mit Vortheil dem Campecheholz für schwarze Farben zugesetzt werden. Bei dem Unifärben der Baumwolle, Wolle und Seide in Schwarz vereinigt man gewöhnlich gerbsäurehaltige Substanzen und Campecheholz.

Baumwollenstoffe gallirt man zuerst in einem Bade von Sumach oder Galläpfeln (zwölf Stunden lang; man bringt das Zeug in das kochende Bad und läßt erkalten), hierauf passirt man sie zuerst durch Kalkwasser, dann durch schwefelsaures Kupfer, durch einen kochenden Absud von Campecheholz und schließlich durch schwefelsaures Eisen, welches mit schwefelsaurem Kupfer gemischt ist. Man kann sie auch mit Eisen mordanciren und sie hierauf durch ein gemischtes Bad von Galläpfeln, Campecheholz und Sumach nehmen.

Wolle grundirt man mit Küpenblau und färbt in einem kochenden Bade, das angestellt ist entweder aus Sumach und Campecheholz (Sedanschwarz), oder aus Sumach, Campecheholz und Gelbholz (Elbeufschwarz), und welchem man nach dem Färben schwefelsaures Eisen und schwefelsaures Kupfer zusetzt.

Schwarz auf Seide erhält man durch abwechselndes Eintauchen in ein Gerbsäurebad und in ein Bad von holzessigsaurem Eisen.

Die Abkochungen von Galläpfeln, Sumach und Eckerdoppen werden bei der Zusammensetzung von gewissen Dampf- oder Applikationsgrau auf Baumwolle in Gemeinschaft mit essigsaurem oder holzessigsaurem Eisen verwendet, in Mischung mit Extrakten von Campeche- oder Rothholz, einem rothen oder eisenhaltigen Mordant und einem Oxydationsmittel (Kupfersalz und Chlorammonium) für Holzfarben oder andere zusammengesetzte Farben auf Baumwolle und Wolle, und mit Campecheholz oder einer salpetersauren Lösung von schwefelsaurem Eisen auch zur Darstellung von Dampfschwarz auf Seide.

38. Zeugprobe. Galläpfelgrau.

Die schwarze Schreibtinte ist ein wirklicher Farbstoff oder vielmehr eine schon vollständig fertige Farbe, welche so beschaffen ist, daß sie sich mit der Feder auf Papier übertragen läßt.

Man hat eine große Menge Rezepte zur Darstellung von schwarzen Schreibtinten angegeben. Wir wollen nur über die aus Eisenoxydsalzen und Tannin verfertigten Einiges anführen.

Der schwarze oder blauschwarze Farbstoff muß in der Flüssigkeit

in möglichst feiner Vertheilung suspendirt sein, weil er alsdann ein geringeres Bestreben hat, sich zu Boden zu setzen.

Das Tannin giebt mit Eisenoxydsalzlösungen einen bläulich schwarzen Niederschlag in gelatinösen Flocken; aber die Abscheidung des gerbsauren Eisens erfolgt zu schnell, und die Flocken sind zu dicht; ein besseres Resultat erhält man, wenn man zu einer Galläpfelabkochung ein Eisenoxydulsalz (Eisenvitriol) hinzusetzt. In diesem Falle färbt sich die Flüssigkeit nicht, und der Niederschlag bildet sich erst in Folge einer Oxydation bei Berührung mit der Luft und ist daher auch feiner zertheilt. Gewisse Tinten sind anfänglich sehr blaß und dunkeln erst später auf dem Papiere nach; dieser Fall tritt ein, wenn die Oxydation der Farbe nicht vollständig in der Flüssigkeit erfolgt ist (Alizarintinte).

Durch Zusatz einer gewissen Menge Gummi verhindert man, daß sich der Farbstoff zu schnell absetzt und daß die Tinte zu leicht aus der Feder fließt; ein allzu großer Zusatz ist jedoch zu vermeiden, da die Tinte alsdann zu klebrig wird. Einer der hauptsächlichsten Fehler der gewöhnlichen Tinte ist der, daß sie sehr leicht zur Schimmelbildung neigt, welchem Uebelstande man durch Zusatz von etwas Holzessig oder gewisser giftiger Metallverbindungen (z. B. Quecksilbersublimat abhelfen kann.

Darstellung der Farbholzextrakte.

Die geraspelten oder zermahlenen Farbhölzer können nicht direkt zum Zeugdruck verwendet werden, weshalb es nothwendig ist, den Farbstoff auszuziehen und die erhaltene wässrige Flüssigkeit zu konzentriren. Dieser Fabrikationszweig datirt aus dem ersten Drittel unseres Jahrhunderts. Da bei der Konzentration der Farbhölzer-Auszüge über freiem Feuer eine gewisse Grenze nicht überschritten werden darf, weil man Gefahr läuft, daß der Farbstoff vollständig zerstört wird, und die Reinheit und Schönheit der Farben sich selbst in diesen Grenzen verändern, so war man genöthigt, zum Konzentriren den Wasserdampf zu verwenden. Obwol man durch dieses Verfahren, das Abdampfen ziemlich weit treiben kann, gelingt es doch nicht, alles Wasser zu verjagen, um ein trocknes Extrakt von guter Beschaffenheit zu erhalten. Dieses Resultat erreicht man, wenn man die Konzentration im luftleeren Raume und verhältnißmäßig niedriger Temperatur ausführt.

Im Handel findet man das Extrakt verschiedener Farbhölzer (Kuba, Fustik, Quercitron, Berberize, Rothholz, Campecheholz, Galläpfel) sowol völlig trocken als auch flüssig von verschiedener Stärke (10° bis 20° B.).

Die Fabrikation der letzteren ist von der der trocknen Extrakte nicht wesentlich verschieden; man unterbricht die Operation ganz einfach, wenn die Konzentration den gewünschten Grad erreicht hat; auch kann man, was aber hinsichtlich der Konservirung nicht vortheilhaft ist, das Abdampfen im Vakuum durch Apparate ersetzen, in welchen das Verdunsten in freier Luft vor sich geht.

Die erste Operation ist rein mechanisch; das Holz wird durch geeignete Vorrichtungen, welche es senkrecht zu der Richtung der Fasern zerreißen, in ein grobes Pulver verwandelt. Auf diese Weise werden die Holzzellen, welche den Farbstoff enthalten, fast alle zerrieben und dem Wasser zugänglich gemacht. Das Zerkleinern des Holzes ist wegen der bedeutenden motorischen Kraft, welche dazu erforderlich ist, eine ziemlich kostspielige Operation. Nach dem Pulverisiren können die Späne unmittelbar ausgelaugt werden oder erst einer vorläufigen oxydirenden Gährung unterworfen werden, welche die Löslichkeit des Farbstoffs vermehrt und das Auslaugen bedeutend erleichtert. Namentlich ist es vortheilhaft, wenn man das Blauholz in etwas dichten und angefeuchteten Haufen der Einwirkung der Luft aussetzt, wie wir bereits an entsprechender Stelle näher ausgeführt.

Um beim Auslaugen möglichst ökonomisch zu Werke zu gehen, muß man so wenig als möglich Wasser gebrauchen, indem man das System der methodischen Auslaugung anwendet, welche in den Fabriken so häufig ausgeführt wird, wenn es sich darum handelt, durch irgend ein Lösungsmittel eine lösliche mit einer andern unlöslichen vermischte Substanz zu extrahiren. Einige Fabrikanten arbeiten mit Wasser von 60° bis 100° in offenen Bottichen; andere hingegen ziehen geschlossene Apparate vor und wenden eine über 100° liegende Temperatur an.

Die umstehende Zeichnung (Fig. 25) veranschaulicht einen derartigen Apparat (System Aimé Bohra in London).[1])

C ist ein birnförmiges Gefäß aus Kupfer, welches mit den beiden Zapfen aa in Pfannen eingelegt ist, die auf den gußeisernen, durch Bolzen von Schmiedeeisen mit einander verbundenen Ständern liegen. In diesen Pfannen läßt sich das Gefäß mit Leichtigkeit schwingen, was bei der Entleerung und Reinigung nothwendig ist.

b ist ein Mannloch, welches durch die Schraubenvorrichtung hermetisch verschlossen werden kann; e sind Handhaben zum Abheben des Stückes b.

[1]) Wedding, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen, 1855, pag. 113. — Polytechnisches Centralblatt, 1856, pag. 288.

f ist ein falscher durchlöcherter Boden von Kupfer; auf diesem ist ein kreisförmiges Sieb von dichter Gaze. K ist ein durchlöchertes Schlangenrohr, welches durch das Rohr l mit dem Dampfkessel in Verbindung steht.

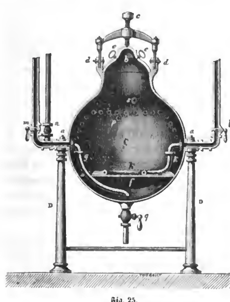


Fig. 25.

Die Röhre g reicht unter den falschen Boden und steht mit drei Röhren in Verbindung, welche mit drei Hähnen versehen sind, m, n, o (der letztere ist in unserer Figur nicht sichtbar; er liegt vor n und der Ebene der Zeichnung), m dient zum Zuführen von reinem Wasser, n und o zum Ablassen der Abkochung durch den Dampfdruck; q ist der Hahn zum Entleeren.

Das Abdampfen kann man mit folgendem Apparat auf sehr einfache Weise ausführen. Zwei konzentrische Cylinder sind so in einander gefügt, daß zwischen beiden ein geschlossener ringförmiger Raum gebildet wird. Sie sind auf einer horizontalen Welle befestigt und reichen in die in dem Reservoir enthaltene Flüssigkeit, welches die Gestalt eines horizontalen Halbcylinders hat. Der Durchmesser des rotirenden Doppelcylinders ist etwas geringer als der des Rezipienten, so daß derselbe beinahe den Boden berührt. Beim Drehen dieser Vorrichtung ist die Flüssigkeit also stets in einer sehr dünnen Lage auf der Oberfläche des kreisförmigen Raumes ausgebreitet, um welchen heißes Wasser (Condensationswasser der Dampfmaschine) oder Wasserdampf zirkulirt.

Diese Apparate leiden an dem Uebelstand, daß sie bei Luftzutritt und bei einer ziemlich hohen Temperatur arbeiten, und daß man darin nur eine Stärke von 20° bis 25° B. erzielen kann.

Ein viel besseres Resultat erhält man durch Abdampfen im Vakuum; handelt es sich um ein trockenes Extrakt, so zerfällt die Arbeit

in zwei Abschnitte. Im ersten wird das Extrakt so weit abgedunstet, bis es eine teigförmige Beschaffenheit angenommen hat, im zweiten wird es vollkommen getrocknet; im ersten kann man doppelt wirkende Apparate anwenden, wie sie zur Konzentration der Syrups angewendet werden[1]), nur muß man ihnen einen größeren Inhalt geben, um dem Bestreben der Flüssigkeiten zur Blasenbildung vorzubeugen.

Sobald die Auflösung eine Stärke von 18° B. zeigt, ist die Konsistenz derselben derartig, daß die fernere Konzentration in doppelt wirkenden Apparaten unmöglich oder doch zu langwierig wird. Die Temperatur des zur Erhitzung dienenden Dampfes ist zu gering und die Wasserdampfblasen können die Widerstandsfähigkeit der klebrigen Flüssigkeit nicht mehr überwinden. Man muß alsdann seine Zuflucht zur direkten Einwirkung des Dampfes nehmen und den Dampfdruck über der teigartigen Masse nach Möglichkeit vermindern. Varillat hat den Vorschlag gemacht, die Verdampfung dadurch zu erleichtern, daß man halbkonzentrirtes Extrakt mittelst eines hölzernen Rechens umrührt, welcher im Innern des Apparates sich dreht, und hierdurch die Konzentration zu vollenden. Dieser Rechen bewegt sich auf einer Bronzeplatte, unterhalb welcher sich ein Wasserbad befindet, so daß das Extrakt mit dem Dampfe von 140° bis 150° nicht in direkte Berührung gebracht wird. Dieser Apparat enthält 1) ein Wasserbad; 2) eine Bronzeplatte, durch deren Mittelpunkt eine vertikale Walze geht, welche den Rechen in Bewegung setzt; 3) ein kupfernes sphärisches Gefäß; 4) ein Speiserohr; 5) eine Oeffnung, durch welche man das Extrakt aus dem Apparat ablassen kann, wenn es die genügende Konsistenz besitzt, um nach dem Erkalten erstarren zu können.

Der Druck im Innern des Apparates wird auf diese Weise beträchtlich vermindert.

Trotz der Qualität des erhaltenen Produktes hat dieser Apparat mannichfache Unbequemlichkeiten, weswegen er in vielen Extraktfabriken wieder bei Seite gestellt ist. Er ist nämlich ziemlich kostspielig, leistet in verhältnißmäßig langer Zeit nur wenig und muß sehr oft reparirt werden; man hat ihm deshalb die einfach wirkenden Vakuumapparate der Zuckerraffinerien vorgezogen.

---

[1]) Zwei Abdampfapparate sind verbunden; der erstere wird durch Dampf erhitzt, der zweite mittelst des Dampfes, welcher sich durch das Kochen der ersteren Flüssigkeit bildet; in dem zweiten wird der luftleere Raum mittelst einer Pumpe, in dem ersteren größtentheils durch Kondensation des Dampfes hervorgebracht.



Die Extraktion der Farbstoffe aus den Rothhölzern St. Marthenholz, Limaholz, aus den Gelbhölzern Tuspan-, Kubaholz u. s. w. geschieht genau auf dieselbe Weise wie die aus dem Blauholz, nur ist der Ertrag ein geringerer. Er beträgt 12 bis 12,5 statt 15 Prozent trocknes Extrakt.

Der Quercitron, welcher als fein gemahlenes Pulver in den Handel kommt, ist schwieriger auszulaugen als die eigentlichen Farbhölzer im engeren Sinne; auch muß man diese Rinde längere Zeit mit Wasser kochen und den Absud filtriren.

Außer dem Farbstoff enthalten die Farbholzextrakte alle löslichen Salze, welche das Holz enthielt, eine stickstoffhaltige Substanz und Glukoside. Es wäre sehr vortheilhaft, wenn man diese Verunreinigungen fortschaffen könnte, welche dem Glanze des erhaltenen Farbtons schaden, die Transportkosten vermehren und die Schwierigkeiten vergrößern, welche sich der Anwendung dieser Farbstoffe entgegenstellen. Vielleicht gelingt es, sie durch geeignete, wenig kostspielige Lösungsmittel abzuscheiden.

Eine andere Frage, welche die Extraktfabrikanten in hohem Grade interessiren muß, ist die zweckmäßige Verwendung der durch Wasser ausgelaugten holzigen Rückstände. In England hat man bereits Versuche angestellt, die Pulver der Destillation zu unterwerfen und daraus Essigsäure darzustellen. Die Kostspieligkeit der dazu erforderlichen Apparate hebt jedoch den erzielten Gewinn auf.

Nachtrag.

Ueber den Zusammenhang zwischen Molekularkonstitution und Farbe bei organischen Verbindungen.[1])

Wenn man die gefärbten Metallsalze farbloser organischer Säuren unberücksichtigt läßt, so ergiebt sich die allgemeine Regel, daß alle gefärbten organischen Verbindungen, soweit sie überhaupt in Bezug auf ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel untersucht sind, durch diese entfärbt werden. Hierbei nehmen sie entweder direkt Wasserstoff auf, ohne daß dabei andere Elemente aus dem Molekül austreten, und

---

[1]) Liebermann und Graebe, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, 1868, pag. 106.

dies ist der allgemeinere Fall, oder es wird Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, was nur bei den Nitro- und Nitrosokörpern stattfindet. Diejenigen Farbstoffe, zu welchen sich Wasserstoff addirt, müssen entweder Elemente mit unvollständig gesättigten Valenzen besitzen, oder es sind in ihnen irgendwelche Atome in einer innigeren Lagerung, als in ihrem Zusammenhange im Molekül nothwendig ist, enthalten. Wir werden uns in Folgendem nur auf die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Verbindungen beschränken und für dieselben zeigen, daß wir schon Anhaltspunkte genug besitzen, um einen Einblick in den Zusammenhang zwischen der Gruppirung der Atome und der Eigenschaft, nur gewisse Lichtstrahlen zu reflektiren, also gefärbt zu erscheinen, zu gewinnen.

Von den gefärbten Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, können wir nur von den Chinonen sagen, daß uns ihre Konstitution mit einiger Wahrscheinlichkeit bekannt ist. Hierher gehören sowol das Chinon und seine zahlreichen Substitutionsprodukte als auch die Chinone des Naphtalins (Chloroxynaphtalinsäure 2c.) und die des Anthracens (Farbstoffe des Krapp u. s. w.) Durch Reduktionsmittel werden sie ausnahmslos in farblose Oxyverbindungen übergeführt, indem, wie bei der Bildung von Hydrochinon

$$C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. \text{ aus Chinon } C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right> $$

die beiden unter sich verbundenen Sauerstoffatome auseinandergerissen und die freiwerdenden Valenzen durch Wasserstoff ersetzt werden. Da nun auch dann farblose Verbindungen entstehen, wenn man Aethyl oder Acetyl mit den beiden Sauerstoffatomen verbindet, so folgt daraus offenbar, daß das Verbundensein der Sauerstoffatome unter sich im Zusammenhange mit der Färbung der Chinone steht, daß es diese bedingt.

Auch die Rosolsäure, über deren Konstitution wir noch völlig im Unklaren sind, stimmt in ihrem Verhalten gegen Reduktionsmittel ganz mit den Chinonen überein, was auf eine ähnliche Lagerung zweier Sauerstoffatome hinweist.

In derselben Weise, wie die Sauerstoffatome im Chinon, verhalten sich zwei Stickstoffatome in verschiedenen gefärbten Verbindungen.

Aus dem Triamidophenol

$$C_6 H_2 (OH) H_2 N \left\{ \begin{matrix} H, H \\ H_2 N \end{matrix} \right.$$

entsteht nach der Beobachtung von **Heintzel** durch Eisenchlorid das blau gefärbte Diimidoamidophenol

$$C_6 H_2 (OH) H_2 N \left\{ \begin{matrix} HN \\ HN \end{matrix} \right. >$$

indem nach Wegnahme zweier Wasserstoffatome sich zwei Stickstoffatome unter sich verbinden.

Das farblose **Hydroazobenzol** geht durch Wasserstoffverlust in das gelbrothe Azobenzol über

$$\underbrace{C_6 H_5 - \underset{H}{N} - \underset{H}{N} - C_6 H_5}_{\text{Hydroazobenzol}} \qquad \underbrace{C_6 H_5 - N - N - C_6 H_5}_{\text{Azobenzol}}$$

wobei sich die Stickstoffatome inniger aneinander lagern, als zum Zusammenhang im Molekül nothwendig ist.

Nach der Beobachtung **Hofmann's** besteht dieselbe Beziehung zwischen Leucanilin- und Rosanilinsalzen. Wir kennen die Gruppirung der Atome in diesen Verbindungen nicht. Gestützt auf obige Beispiele, scheint es uns nicht unwahrscheinlich, daß auch beim Uebergang von Anilinfarbstoffen in die farblosen Leucanilinverbindungen die beiden hinzutretenden Wasserstoffatome zwei unter sich verbundene Stickstoffatome auseinanderreißen und sich zu denselben addiren, wie es folgende Formel des salzsauren Rosanilins und des salzsauren Leucanilins verdeutlichen:

$$\underbrace{H\,Cl, C_{20} H_{17} N \left\{ \begin{matrix} HN \\ HN \end{matrix} \right. >}_{\text{Salzsaures Rosanilin}} \qquad \underbrace{H\,Cl, C_{20} H_{17} N \left\{ \begin{matrix} H_2 N \\ H_2 N \end{matrix} \right.}_{\text{Salzsaures Leucanilin}}$$

Das Indigblau, welches Sauerstoff und Stickstoff enthält, geht, wie bekannt, durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in Indigweiß über. Nach der von **Baeyer**[1]) gegebenen Erklärung dieser Reaktion, welcher folgende Formeln entsprechen

$$\underbrace{C_8 H_5 N \begin{matrix} -O- \\ -O- \end{matrix} C_8 H_5 N}_{\text{Indigblau}} \qquad \underbrace{C_8 H_5 N \begin{matrix} -OH\,H \\ -O-C_8 H_5 N \end{matrix}}_{\text{Indigweiß}}$$

bilden im Indigblau 2 Sauerstoffatome die Brücke zwischen den beiden Gruppen $C_8 H_5 N$. Wird von dieser doppelten Bindung eine aufgehoben, so entsteht das farblose Indigweiß. Dem gefärbten Körper entspricht also eine überflüssige, innige, durch zwei Sauerstoffatome

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1868, pag. 17.

vermittelte Bindung der beiden Kohlenstoffgruppen; im farblosen hält nur noch 1 Atom Sauerstoff dieselben zusammen.

Die genannten Beispiele zeigen, daß die physikalische Eigenschaft der Farbe abhängt von der Art und Weise, in welcher die Sauerstoff- oder Stickstoffatome gruppirt sind, daß in den gefärbten Verbindungen diese Elemente in einer innigeren Bindung unter sich enthalten sind als in den farblosen.

Auch in den gefärbten Nitro- und Nitrosoverbindungen sind es wieder dieselben Elemente, welche bedingend für die Färbung sind, da durch den Eintritt der Sauerstoffstickstoffgruppen aus farblosen Verbindungen die gefärbten entstanden sind und die letzteren durch Reduktion in die farblosen Amidokörper übergehen. Hier ist es also die innige Aneinanderlagerung von Stickstoff und Sauerstoff zu einer Gruppe, welche in Betracht kommt.

Daß der Kohlenstoff nur ausnahmsweise durch komplizirte Lagerung Färbung verursacht, geht aus der Thatsache hervor, daß unter den vielen und komplizirten Kohlenwasserstoffen, die wir kennen, nur einer, das Chrysen, gefärbt ist.

Sachregister.



C.



F.

L.

Q.

T.

U.

V.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.



1. Seide mit Pikrinsäure gefärbt.
S. 20.



2. Corallin auf Baumwolle.
S. 28.

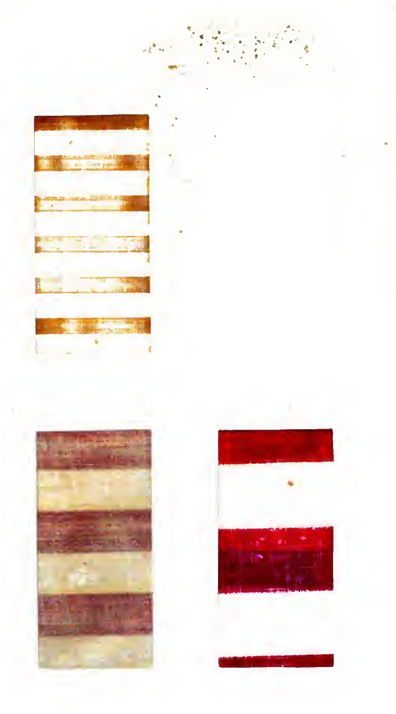


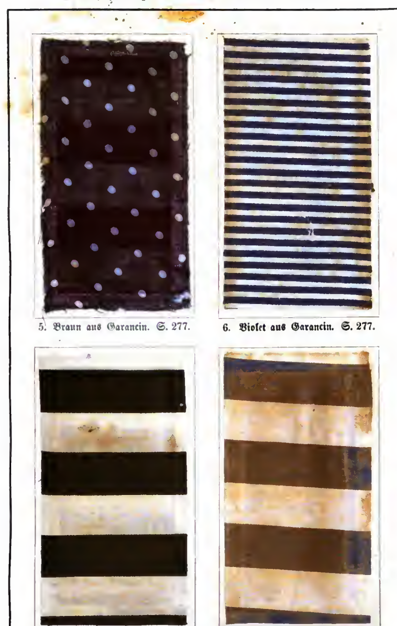
3. Roth aus Krappblumen.
S. 277.



4. Roth aus Garancin.
S. 277.







5. Braun aus Garancin. S. 277.

6. Violet aus Garancin. S. 277.

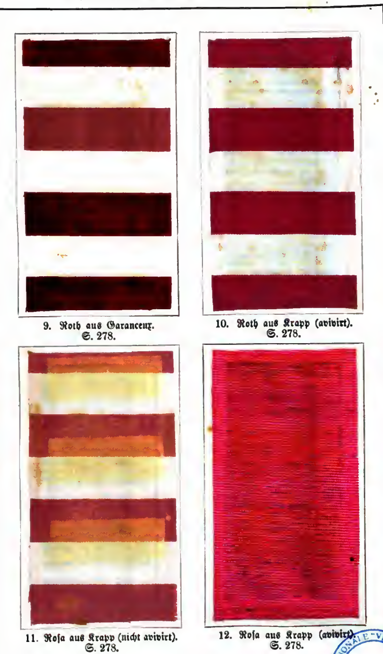
7. Schwarz aus Garancin. S. 278.

8. Violet aus Alizarine commerciale. S. 278.









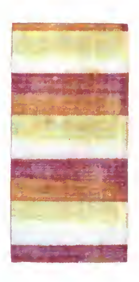
9. Roth aus Garanceux. S. 278.

10. Roth aus Krapp (avivirt). S. 278.

11. Rosa aus Krapp (nicht avivirt). S. 278.

12. Rosa aus Krapp (avivirt). S. 278.



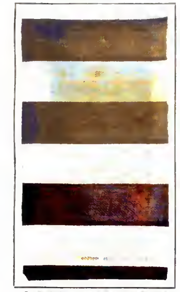





13. Schwarz aus Krapp. S. 278.



14. Dunkelviolet aus Krapp. S. 278.

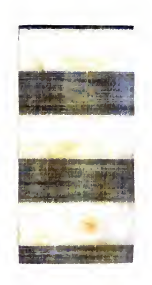


15. Hellviolet aus Krapp. S. 278.



16. Türkischroth. S. 278.











17. Rothboden aus Limaholzextract. S. 299.



18. Blauholzschwarz. S. 312.



19. Schwarz aus Blauholz mit chromsaurem Kalium. S. 312.

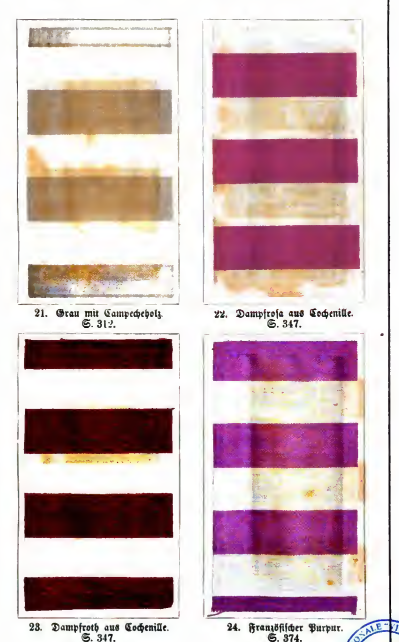


20. Dampfschwarz. S. 312.







21. Grau mit Campecheholz. S. 312.

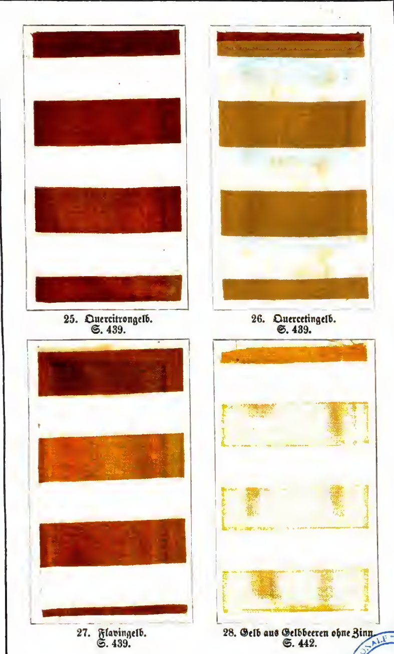
22. Dampfrosa aus Cochenille. S. 347.

23. Dampfroth aus Cochenille. S. 347.

24. Französischer Purpur. S. 374.





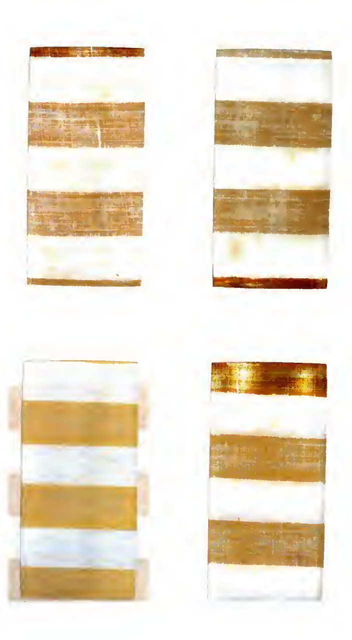


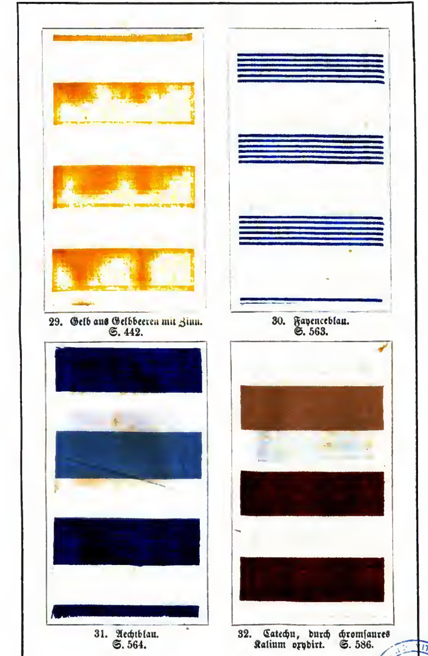
25. Quercitrongelb.
S. 439.

26. Quercetingelb.
S. 439.

27. Flavingelb.
S. 439.

28. Gelb aus Gelbbeeren ohne Zinn.
S. 442.



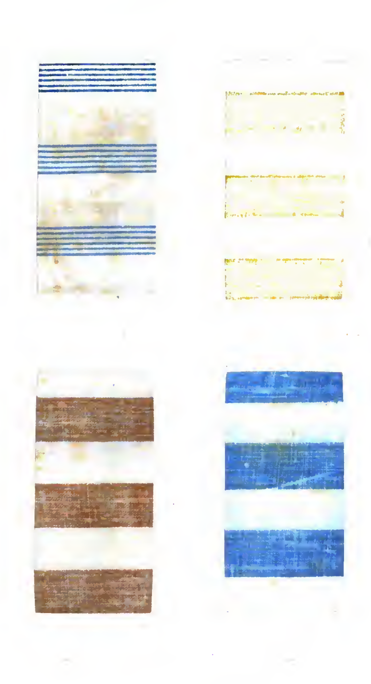


29. Gelb aus Gelbbeeren mit Zinn. S. 442.

30. Fayenceblau. S. 563.

31. Aechtblau. S. 564.

32. Catechu, durch chromsaures Kalium oxydirt. S. 586.



33. Catechu mit chromsaurem Kalium und gedämpft. S. 586.

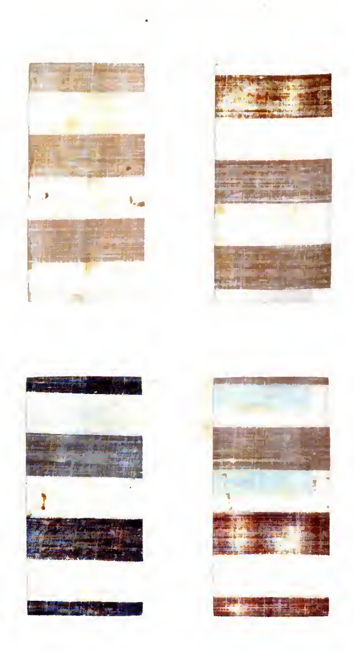
34. Catechu mit Kupfer und gedämpft. S. 586.

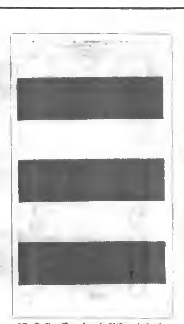


35. Catechu in Garancin gefärbt. S. 586.

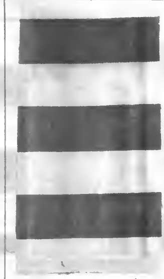


36. Dunkles Catechu als Albuminfarbe. S. 586.





37. Helles Catechu als Albuminfarbe.
S. 586.



38. Galläpfelgrau.
S. 596.







41. Anilinschwarz auf Baumwolle.
S. 524.

